

Die Diadochie von Fluor, Chlor
und Hydroxyl in Apatiten
aus magmatischen und metamorphen
Gesteinen

Günter Binder

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Die Diadochie von Fluor, Chlor und Hydroxyl
in Apatiten aus magmatischen und metamorphen Gesteinen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
GÜNTER BINDER
München 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Troll
2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1986

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. G. Troll. Für die stetige Hilfsbereitschaft und für das Bemühen um die Durchführung, wie für die kritische Durchsicht dieser Arbeit möchte ich ihm meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für das Interesse an dieser Arbeit und den damit verbundenen kritischen Diskussionsbeiträgen bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Huckenholz, Herrn Prof. Dr. G. Propach, Herrn Priv. Doz. Dr. H. Köhler, Herrn Dipl.-Chem. T. Dorfner sowie insbesondere bei Herrn Dr. P. Horn.

Die Vielfalt der untersuchten Apatitproben konnte nur unter engagierter Mithilfe der im Anhang aufgeführten Sammler erreicht werden. Frau Dr. P. Christinas, Herr Dr. H. Köhler und Herr Dr. M. Schulz überließen mir einige Schwermineralkonzentrate für die Apatittrennung.

Die chemische Analyse von Kohlenstoff wurde von Frau G. Dreibus-Kapp und von Herrn Prof. Dr. H. Seck durchgeführt - besten Dank.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

- 1.1. Entwicklung und Stand der Untersuchungen an Apatiten
- 1.2. Struktur des Apatits
- 1.3. Chemische Zusammensetzung der Apatite
- 1.4. Chemische und physikalische Eigenschaften von Apatiten
- 1.5. Vorkommen von Apatit

2. Ziele der Arbeit

3. Auswahl und Aufbereitung der Proben

- 3.1. Probenauswahl
- 3.2. Probennahme
- 3.3. Probenaufbereitung
- 3.4. Apatittrennung
- 3.5. Biotittrennung
- 3.6. Wiedergewinnung der Schwereflüssigkeiten
- 3.7. Betrachtungen zur Ausbeute bei der Apatittrennung

4. Chemische Analytik

- 4.1. Einleitung
- 4.2. Analytik der Halogenide
 - 4.2.1. Aufschlußverfahren
 - 4.2.2. Fluoridbestimmung
 - 4.2.3. Chloridbestimmung
 - 4.2.4. H_2O - bzw. Hydroxylbestimmung
- 4.3. Zusammenfassung der chemischen Analytik der Anionen in Apatiten

5. Geochemische Bestimmungen von Fluor, Chlor und Hydroxyl in Gesteinen und Apatiten des Moldanubikums Nordostbayerns
- 5.1. Geologischer Rahmen
- 5.2. Magmatisch gebildete Apatite und deren Muttergesteine
 - 5.2.1. Einleitung und Stand der Forschung
 - 5.2.2. Beschreibung der untersuchten Proben
 - 5.2.3. Kornformen der untersuchten Apatite
 - 5.2.4. F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der magmatischen Gesteine
 - 5.2.5. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite
 - 5.2.6. Fluorverteilung in Apatit-Biotit-Paaren
 - 5.2.7. Das Apatit-Biotit-Geothermometer - thermodynamische Betrachtung von Hydroxylmineralpaaren
 - 5.2.8. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse
- 5.3. Apatite aus metamorphen Gesteinen des Moldanubikums Nordostbayerns
 - 5.3.1. Einleitung und Stand der Forschung
 - 5.3.2. Metamorphe Magmatite
 - 5.3.2.1. Beschreibung der untersuchten Proben
 - 5.3.2.2. F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der Gesteine
 - 5.3.2.3. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite
 - 5.3.3. Regionalmetamorphe Sedimentgesteine
 - 5.3.3.1. Beschreibung der untersuchten Proben
 - 5.3.3.2. F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der Gesteine
 - 5.3.3.3. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite
 - 5.3.4. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse von Analysen metamorpher Apatite
6. Die Diadochie der einwertigen Anionen im Apatit
- 6.1. Eigene Untersuchungen
 - 6.1.1. Apatite mit Unterbesetzung an einwertigen Anionen
 - 6.1.2. Apatite mit stöchiometrischem Überschuß an einwertigen Anionen
 - 6.1.2.1. Stand der Forschung über karbonathaltige Apatite
 - 6.1.2.2. Eigene Untersuchungen an karbonathaltigen Apatiten

- 6.1.2.3. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse
- 6.1.3. Zusammenfassung der Apatitanalysen im F-OH-Cl-Dreiecksdiagramm
- 6.1.4. Einteilung der Genese der Apatite aufgrund ihrer Halogenid- und Hydroxylgehalte

- 7. Experimentelle Untersuchungen
 - 7.1. Austauschversuche im wässrigen Milieu
 - 7.2. Bestimmung der F-, Cl- und OH-Verluste bei anhydrischem Erhitzen

- 8. Zusammenfassung

- 9. Literaturverzeichnis

- 10. Anhang
 - 10.1. Chemische Analytik
 - 10.2. Bestimmung der Gitterparameter von Apatiten
Chemische Analysenwerte
Probenverzeichnis

1. Einleitung

1.1. Entwicklung und Stand der Untersuchungen an Apatiten

Erst 1778 erkannte I.v.BORN Apatit als eigene Mineralart. Bis dahin wurde das Mineral immer wieder mit Beryll und Turmalin gleichgesetzt oder verwechselt. Dies mag der Grund gewesen sein, daß A.G. WERNER (1786) den Namen aus dem griechischen "apate" herleitete, was soviel wie Täuschling bedeutet.

Bis Ende des 19. Jahrhunderts beschränkte sich die mineralogische Beschäftigung mit Apatit meist auf die Beschreibung verschiedener Vorkommen. Daneben wurden Bestimmungen optischer Daten durchgeführt. Anhand von Goniometermessungen (BAUMHAUER, 1908) wurde das Achsenverhältnis ($a:c=0,734$) bestimmt.

Seltener wurden damals chemische Analysen von Apatiten durchgeführt. ROSE (1827) entdeckte Fluor und Chlor im Apatit. Verschiedentlich wird in der Literatur BERZELIUS (1788) als deren Entdecker angeführt.

Die erste Röntgenuntersuchung an Apatit wurde 1913 von EISSNER durchgeführt. Er bestimmte dabei die "kristallographischen Konstanten" eines Vorkommens von Jumilla/Spanien und verifizierte das oben genannte Achsenverhältnis. Mit Hilfe von "Laue- und Drehspektrogrammen" konnte HENTSCHEL (1923) Apatite der Raumgruppe C_6^{2h} (Symbole nach SCHOENFLIES) zuzuordnen. Gleichzeitig und unabhängig voneinander erforschten MEHREL und NARAY-SZÁBO (1930) die Struktur von Fluor-Apatiten und kamen zu übereinstimmenden Ergebnissen (Abb. 1). Die Formel für die Elementarzelle ist demnach folgendermaßen zu beschreiben: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Seitdem wurde die Apatitstruktur unter Anwendung verschiedener Methoden (HAYASHI, 1960;

KAY et al. 1964) mehrmals verfeinert.

Die ersten Synthesen von Fluor- und Chlor-Apatit gelangen DAUBRÉE (1851) und FORCHHAMMER (1854) durch "Zusammenschmelzen" von NaCl , CaF_2 und phosphorsaurem Kalk. Durch Schmelzversuche entdeckte NACKEN (1912) eine vollkommene Mischbarkeit von Fluor- und Chlor-Apatit. TABORSZKY (1972a) kompilierte Analysendaten von gesteinsbildenden Apatiten und bezweifelte die vollkommene Diadochie von Fluor- und Chlor-Apatiten. DAMOUR (1856) vermutete den Ersatz von Fluor durch Hydroxyl in Apatit. TRÜMEL & MÖLLER sowie SCHLEEDE gelang jeweils 1932 die Synthese eines Hydroxyl-Apatits.

Die oftmals auftretenden Defizite der einwertigen Anionen ($\text{F} + \text{Cl} + \text{OH} < 2$) ließen ROGERS (1913) auf die Existenz eines Oxy-Apatits schließen (VOELCKERIT wird synonym für Oxy-Apatit verwendet: VOELCKER (1883) wies als erster auf "Unterbesetzungen" in der Apatitstruktur hin). BREDIG et al. (1933) scheiterten bei dem Versuch, reinen Oxy-Apatit zu synthetisieren. MERKER & WONDRAUSCHEK (1958) zeigten die Existenzfähigkeit eines Minerals vom Apatit-Strukturtyp ohne jegliche Beteiligung von Halogeniden und Hydroxylionen. Sie synthetisierten einen mit Apatit isotypen Oxy-Pyromorphit.

BRÜGGER & BÄCKSTRÖM (1888) beschreiben einen Apatit mit hohem CO_2 -Anteil und bezeichneten diese Varietät als Dahllit. MEHMEI (1931) und HENDRICKS et al. (1932) vermuteten, daß CO_3 -Gruppen feste Positionen des Apatitgitters besetzen können. BREDIG et al. (1933) synthetisierten einen Karbonat-Hydroxyl-Apatit. Die Diskussion darüber, welche exakte Position der Kohlenstoff oder die Karbonatgruppe einnehmen, ist bis heute noch nicht abgeschlossen.

KIND (1939) untersuchte Apatite aus magmatischen Gesteinen und kam zu dem Ergebnis, daß die Halogenidgehalte der Apatite generell vom SiO_2 -Gehalt der Muttergesteine abhängen. CORRENS (1957) kritisierte diese Arbeit und vertrat die Ansicht, daß man Minerale verschiedener Provinzen nicht miteinander vergleichen dürfe. TABORSZKY (1962) analysierte Apatite eines "magmatisch differenzierten" Gesteinskomplexes im Odenwald und konnte deutliche Korrelationen zwischen Fluor-, Chlor- und Hydroxyl-Gehalten der Apatite und der Azidität der Ausgangsgesteine aufzeigen. Weitere Arbeiten von NASH (1972b) und PARRY (1978) bestätigten die Ergebnisse TABORSZKY's.

STORMER & CARMICHAEL (1971) errechneten ein geothermometrisches Modell aufgrund von Bindungsenergien einfacher Fluoride, Chloride und Hydroxide. Die Gehalte von OH^- und F^- und koexistierenden Mineralen, zum Beispiel im Apatit-Biotit-Paar sollen demnach temperaturabhängig sein.

Die Substitution auf den Ca^{2+} -Plätzen der Apatit-Struktur ist für verschiedene geochemische Untersuchungsmethoden nützlich. In der Geochemie der Seltenen Erden ist Apatit als ein Hauptträger der Lanthaniden von großem Interesse (NAGASAWA, 1970).

Durch den bevorzugten Einbau von Sr gegenüber Rb ist Apatit geeignet, in der Rb/Sr-Datierung die $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ -Anfangsverhältnisse von Isochronen wiederzugeben. Oft wird Apatit auch für radiometrische Datierungen mit der Sm/Nd- und U/Xe-Methode verwendet. OOSTHUYZEN & BURGER (1973) heben die besondere Eignung von Apatit in der U/Pb-Datierung hervor. Eine Methode zur Altersbestimmung aufgrund Kernspaltungsspuren des ^{238}U -Isotops beschreiben FLEISCHER & PRICE (1964).

Außerhalb der Geowissenschaft sind Kenntnisse über die Struktur und die chemische Zusammensetzung von Apatiten vor allem in der Medizin von Bedeutung. Apatit trägt als anorganische Phase in Zahnschmelz und Knochen wesentlich zu deren Stabilität bei. Die Diskussion über die Fluoridisierung des Trinkwassers zur Vermeidung von Karies ist von großem öffentlichen Interesse (SCHIKORA, 1981).

Untersuchungen ergaben (DUFF, 1971), daß geringfügiger Einbau von F^- in Hydroxyl-Apatit des Zahnschmelzes die Stabilität deutlich erhöht.

Die Einbaurate von F^- in Hydroxyl-Apatit kann unter Umständen zur Altersbestimmung von fossilen Knochen benützt werden (MC CONNELL, 1962 b).

1.2. Kristallstruktur des Apatits

Nach MEHMEL (1930) ist Fluor-Apatit der Raumgruppe $P6_3/m$ zuzuordnen (Abb. 1).

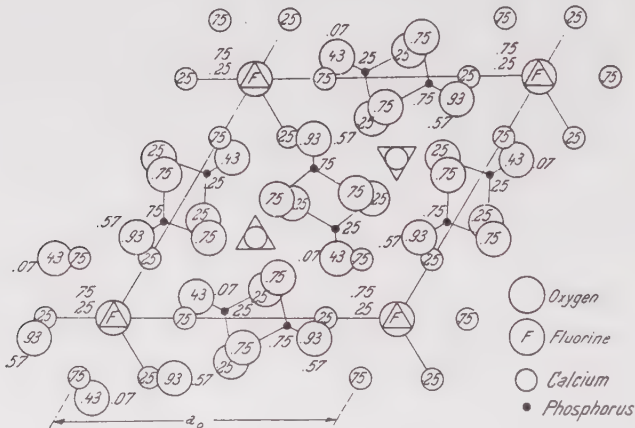


Abb. 1: Struktur von Fluor-Apatit, projiziert auf (0001) nach MC CONNELL (1938). Die Zahlen sind Brüche von c , und sollen die räumliche Lage der verschiedenen Elemente verdeutlichen

Jedes F -Atom ist von 3 Ca -Atomen umgeben, welche planare Dreiecke bilden. Gleichzeitig legen diese Ebenen in 0,25 und 0,75 c die Spiegelebenen fest. Die F -Atome sind dabei im Zentrum der 6-zähligen Schraubenachse lokalisiert. Weitere Ca -Atome liegen in 3-zähligen Achsen (gekennzeichnet durch Dreiecke),

umgeben von sechs Sauerstoffatomen. In Verbindung mit den PO_4 -Gruppen ergibt dies ein stabiles hexagonales Netzwerk.

1.3. Chemische Zusammensetzung des Apatits

Die allgemeine chemische Summenformel für Apatit läßt sich wie folgt schreiben: $\text{A}_{10}(\text{ZO}_4)\text{X}_2$. In der Natur werden die drei verschiedenen Positionen A, Z und X in überragendem Maße von Ca^{2+} , P^{5+} und F^- eingenommen. Von der Vielzahl der Substituenten, die in natürlich gebildeten Apatiten auftreten, sind die bedeutendsten in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tab. 1: Prinzipielle Kationen und Anionen in natürlichen Apatiten.

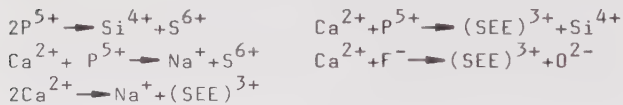
Position \	Diadoche Elemente									
A	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	U^{3+}	K^+	Na^+	La^{3+}	Ce^{3+}	Y^{3+}
r_i (VI)	1.00	1.16	0.67	0.94	1.06	1.38	1.03	1.06	1.03	0.89
Z	P^{5+}	Si^{4+}	S^{6+}	C^{4+}	As^{5+}	V^{5+}	Al^{3+}			
r_i (IV)	0.24	0.26	0.12	0.15	0.33	0.35	0.39			
X	F^-	Cl^-	OH^-	O^{2-}	Br^-	J^-				
r_i (III)	1.30	1.81	1.40	1.40	1.96	2.20				

Ionenradien (r_i) nach SHANNON & PREWITT (1969) mit entsprechender Koordination.

Bis auf wenige Ausnahmen, wie zum Beispiel Lanthaniden, treten die meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Elemente in natürlichen Apatiten in untergeordneten Anteilen, häufig nur als Spuren, auf. Komplette Mischreihen werden vielfach bei synthetischer Erzeugung von Apatit erzielt. Aufgrund von experimentellen

Arbeiten konnte die Zahl der in das Apatit-Gitter einbaubaren Elemente auf über die Hälfte aller Elemente ausgedehnt werden. Detaillierte Angaben über die Stabilität der verschiedenen Substitutionen geben KREIDLER & HUMMEL (1970).

Die Vertretbarkeit der PO_4 -Gruppe durch eine Kombination von SiO_2 - SO_4 entdeckte MC CONNELL (1937) im natürlich vorkommenden Ellestadit mit der Formel $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$. Hier ersetzen sich Ionen mit verschiedenen Radien und Ladungen so, daß Ladungsgleichgewicht und Struktur erhalten bleiben. Weitere Möglichkeiten der heterovalenten Isomorphie beschreibt VASILEVA (1958, 1978):



1.4. Chemische und physikalische Eigenschaften von Apatiten

Apatit kristallisiert vorwiegend hexagonal-dipyramidal. Abweichungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Der Habitus von magmatisch und metamorph gebildeten Apatit-Kristallen ist säulig bis nadelig; aber auch kurzprismatische, dicktafelige Formen sind häufig zu beobachten. Ausführliche Illustrationen mit Beschreibungen der Morphologie von Apatiten liefert GOLDSCHMIDT (1913). In Sedimenten ist Apatit kryptokristallin (Phosphorit) oder radialstrahlig (Kollophan).

Die Spaltbarkeit ist nach (0001) schwach und nach (1010) schlecht. Zwillingsbildungen nach (11 $\bar{2}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 3) sind selten. Bei tektonischer Beanspruchung und Schockeinwirkungen sind oftmals Brüche oder Verschiebungen senkrecht zu [0001] erkennbar. Die Härte

Tab. 2: Physikalische und thermodynamische Daten von drei Endgliedern der Apatit-Reihe.

Bezeichnung	Fluor-Apatit	Hydroxyl-Apatit	Chlor-Apatit	
Formel	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	
Symmetrie	hexagonal	hexagonal*	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P6}_3/\text{m}$	$\text{P6}_3/\text{m}$	$\text{P2}_1/\text{a}$	
optische Orientierung	negativ	negativ	negativ	
Achsenwinkel	0	0	$2V_z=20^\circ$	
Lichtbrechung				
n _w	1.634	1.651	1.667	
n _e	1.629	1.644	1.664	
δ	0.005	0.007	0.003	
Gitterkonstanten				
[Å]	a ₀	9.390	9.432	19.210
	b ₀	wie a ₀	wie a ₀	6.785
	c ₀	6.890	6.881	9.605
¹ Dichte (g/cm ³)	3.199	3.156	3.170	
² Schmelzpunkt (°C)	1618	1614	1612	
³ ΔH _f ⁰ 298.15K(kJ/mol)	-13744	-13477	-13272	

¹Errechnet (MC CONNELL, 1973, S. 6)

²Synthetische Apatite (BHATNAGAR, 1969)

³Werte für Bildung in wässriger Lösung (VIELLARD & TARDY, 1984)

*monoklin nach ELLIOTT et al. (1973)

ist mit 5 in der MOHS'schen Härteskala definiert. Jedoch sind an karbonathaltigen Apatiten Härten mit lediglich 3 bestimmt worden (MC CONNELL, 1973). Oftmals vorkommende Farben von Apatiten sind weiß, grau, gelb, grün, blau und braun. Den Einfluß von Elementverunreinigungen auf die Farbe von Apatit-Kristallen bestimmten HOFFMANN (1938) und WALTERS & LUTH (1969). Im Dünnschliff ist Apatit meist farblos und unterscheidet sich durch ein hohes Relief von Quarz und Feldspat. Stark gefärbte Varietäten zeigen einen schwachen Pleochroismus mit Absorption $\epsilon > \omega$. Aufgrund der magnetischen Suszeptibilität sind Apatite im allgemeinen paramagnetisch. YOUNG et al. (1969) fanden diamagnetische Apatite und führten dies auf geringen Einbau von Eisen und Mangan in das Apatit-Gitter zurück.

Apatite sind bei Raumtemperatur in 1-normaler Salz- und Salpetersäure löslich.

1.5. Vorkommen von Apatit

Apatit tritt nahezu in allen Gesteinstypen auf. In Magmatiten ist Apatit als Frühausscheidung der Schmelze bekannt. Die P_2O_5 -Gehalte von sauren bis intermediären Intrusiva und Extrusiva schwanken zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%. Basische und ultrabasische Gesteine können wesentlich höhere Anteile von Apatit erreichen. Anreicherungen von mehr als 50 Gew.-% Apatit kommen bisweilen in foyaitischen Differentiaten und Karbonatiten vor. Die hohen Apatit-Akkumulationen von Pyroxeniten, Anorthositen und Karbonatiten werden auf deren Entstehung durch liquid-magmatische Entmischung zurückgeführt. Pegmatite können ebenfalls hohe Anteile an Apatit führen. In Miarolen und Drusenräumen pneumatolytischer Bildung sowie in Kluftmineralisationen hydrothermaler Restlösungen kristallisieren nicht selten idiomorphe Apatit-Kristalle.

Auch in extraterrestrischen Gesteinen (Meteorite und Mondgesteine) wurde akzessorischer Apatit nachgewiesen.

Sedimentärer Phosphorit ist ein kryptokristalliner Karbonat-Fluor-Apatit. Die Frage, ob Phosphorite durch direkte Ausfällung aus dem Meerwasser oder durch Organismen gebildet werden, ist noch nicht endgültig geklärt. Durch Reaktion von Vogelkot und Kalk, vornehmlich auf Korallenriffen südlicher Breite, entstehen sogenannte Guanolagerstätten. In mechanischen Sedimenten kommt Apatit in Form von abgerollten Körnern vor. In Schieferen, Gneisen und Marmoren kann Apatit regional- und kontaktmetamorph auftreten. Biogene Apatitbildung in Form von Kristalliten und Konkretionen gibt es in Zähnen und Knochen von Menschen und Tieren.

2.

Ziele der Arbeit

Die chemische Analytik von Fluor, Chlor und Wasser in Phosphaten ist noch immer ein großes Problem. Es wird versucht, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der analytischen Bestimmung der zu untersuchenden Elemente den ausgewählten Problemen anzupassen.

Die Gehalte an volatilen Elementen in magmatischen Gesteinen und Mineralen können als Indikator für die Genese dieser Gesteine verwendet werden. Konzentrationsbestimmungen von Fluor, Chlor und Hydroxyl an Apatiten sollten eine besondere Aussagekraft haben. Die bisherigen Untersuchungen von F-Gehalten in Apatiten (u.a. TABORSZKY, 1962) zeigen eine Zunahme von Fluor mit zunehmender Differentiation; Chlor verhält sich dagegen nicht so eindeutig. Zwei Verhaltensweisen bei magmatischen Prozessen zeichnen sich ab: Einbau in Hydroxylminerale im frühen Stadium der magmatischen Entwicklung und/oder Anreicherung in einer fluiden bzw. wässrigen Phase. Die dazu notwendige Bestimmung des Kristallwassers in Mineralen und Gesteinen wurden im modernen Schrifttum bislang vernachlässigt.

Nach KIND (1939) sollten die F- und Cl-Gehalte der Apatite aus verschiedenen, genetisch nicht zusammengehörigen Magmatiten prinzipiell mit den SiO_2 -Gehalten von Muttergesteinen korrelieren. Diese Ansicht soll in dieser Arbeit durch Untersuchungen von Apatiten aus verschiedenen Intrusivgebieten überprüft werden. Gesteine aus dem Moldanubikum Nordostbayerns bieten sich durch ihre genetische Vielfalt als ideale Untersuchungsobjekte an. Zudem sind sie petrographisch gut beschrieben, und ihre Genese ist oftmals untersucht und weitgehend bekannt.

Kenntnisse über postmagmatische Einflüsse auf die Halogenid-Gehalte von Apatiten beruhen bisher ledig-

lich auf Vermutungen. Die Gegenüberstellung von Apatiten aus metamorph überprägten Orthogesteinen und solchen magmatischer Bildung soll darüber genauere Auskunft geben. Einfache experimentelle Untersuchungen (anhydrisches Erhitzen) sind zum Vergleich herangezogen worden.

Prinzipieller Mangel herrscht an Analysendaten von Apatiten metamorpher Bildung; deshalb sind in einer Reihe von Gesteinen mit progressiver Metamorphose in Anatexiten und in Diatexiten die volatilen Elemente von Apatiten untersucht worden.

Abweichungen von der Stöchiometrie der Halogenidbesetzung der Apatite finden sich häufig in veröffentlichten Daten. Defizite werden oftmals durch Umwandlungen nach der Kristallisation begründet. Messungen an Apatiten mit Umwandlungerscheinungen sowie die Auswertung von Austauschexperimenten sollen Erkenntnisse von möglichen Einflüssen wie z.B. der Verwitterung auf die chemische Zusammensetzung der Apatite bringen. Im Schrifttum finden neuerdings Apatite Beachtung, die einen stöchiometrischen Überschuß an volatilen Elementen aufweisen. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Substitution $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{F}^-$. Durch Bestimmung von Phosphat- und Karbonatgehalten in entsprechenden Apatiten kann diese Beziehung nachgewiesen werden. Ein solcher Einbau ändert das Zellvolumen. Die Messungen der Gitterkonstanten mit dem GUINIER-Röntgenverfahren dienen der Kontrolle chemischer Untersuchungen und sollten gleichzeitig die prognostizierte Diadochie bestätigen.

Die Analysendaten der Apatite werden im F - Cl - OH - Dreiecksdiagramm zusammengefaßt, um die Diadochie der entsprechenden Elemente zu überprüfen. Dabei soll auch geklärt werden, inwieweit sich Apatite verschiedener Petrogenese kennzeichnen lassen.

3. Auswahl und Aufbereitung der Proben

3.1. Probenauswahl

Um die noch offenstehenden Fragen des Chemismus der Apatite zu klären, sind eine möglichst große Anzahl und Vielfalt von Proben eine nötige Voraussetzung. Deshalb sind im folgenden

1. Proben von verschiedenen Apatit-Vorkommen der Erde
2. Apatite aus Gesteinen einer begrenzten Region untersucht worden.

Apatite der Gruppe 1 stammen aus Sammlungen oder wurden käuflich erworben. Da es sich meist um Einkristalle handelt, war keine besondere Mineraltrennung nötig. Die restlichen Apatite konnten dank ihrer Größe und ihres hohen modalen Anteils nach Zertrümmerung des Muttergesteines durch Handauslese abgetrennt werden (63 Apatite).

Die Apatite der Gruppe 2 wurden aus Gesteinen des nordostbayerischen Moldanubikums gewonnen. Aufgrund des großen zeitlichen Aufwandes bei der Mineralseparation ist im Rahmen dieser Arbeit eine gleichmäßige Belegung des Gebietes mit Probenpunkten unmöglich. Um einen bestmöglichen Konsens bezüglich der verschiedenen Aufgabenstellungen zu finden, wurden einerseits eine möglichst große Variation von Gesteinstypen (Magmatite und Metamorphite), andererseits die Gesteinsproben einzelner magmatischer und metamorpher Abfolgen in die Untersuchungen mit einbezogen (45 Apatitpräparate).

3.2. Probennahme

Im Gelände wurden nur Proben von anstehenden, möglichst

frischen Gesteinen genommen. In Dünnschliffen wurden die Modalgehalte von Apatiten überprüft. Dementsprechend variierten die Gesteinsmengen zwischen 15 und 60 kg. Bis zur Probenaufbereitung wurden die Gesteinsbrocken in verschlossenen Plastiksäcken aufbewahrt.

3.3. Probenaufbereitung

Vorhandene Verwitterungskrusten wurden entfernt, verschmutzte Proben zusätzlich gebürstet, mit Leitungswasser und anschließend mit H_2O dest. gewaschen und an der Luft getrocknet. Mit einem Vorschlaghammer wurden die Gesteinsbrocken auf Handstückgröße zerkleinert und mit Hilfe eines Backenbrechers und einer Scheibenmühle auf eine Korngröße von etwa 1 mm gebracht. Für die chemische Analyse der Gesteine wurden mit einem Riffelteiler aliquante Teilmengen von ungefähr 100 g entnommen und in einer Scheibenschwingmühle mit WIDIA-Einsatz 60 sec. lang gemahlen. Für die Mineraltrennung wurde das verbliebene Mahlgut mit einem Schrägschütteltisch in verschiedene Korngrößen ($\emptyset > 600 \mu m$, $600-340 \mu m$, $340-200 \mu m$, $200-150 \mu m$, $< 150 \mu m$) unterteilt.

3.4. Apatittrennung

Zur Trennung der Apatite wurde immer die Kornfraktion $< 150 \mu m$ verwendet, da diese nach Korngrößenbestimmungen unter dem Mikroskop den relativ höchsten Apatitanteil führt. Bei einigen Proben wurden zusätzlich die beiden nächst gröberen Siebfraktionen herangezogen.

Um anhaftende Staubpartikelchen zu entfernen, wurde das Probenmaterial solange mit Leitungswasser geschlämmt,

bis die Trübe der Wassersäule verschwunden war. Die Zeitdauer zwischen Aufschlännen und Abdekantieren betrug jeweils 5 Minuten. Danach wurde die Kornfraktion mit Aceton gespült und unter der IR-Lampe getrocknet. Vor der Behandlung mit Wasser wurde der Brecher- und Mühlenabrieb mit einem Handmagneten entfernt, um die Bildung von Eisenhydroxid, das sich an die Apatitkörner legen kann und die nachfolgende Trennung erschwert, zu vermeiden. Auf dem Trockenschütteltisch wurden die plattigen Minerale (z.B. Glimmer) abgetrennt. Anschließend wurden mit dem Magnetscheider (FRANTZ-Isodynamic-Separator) ferromagnetische (Magnetit) und paramagnetische Minerale (Rest von Biotit, Hornblende, Titanit) abgesondert. Bei Gesteinen mit überwiegend mafischen Mineralanteilen ist es zweckmäßig, die Trennung mit dem Magnetscheider derjenigen mit dem Trockenschütteltisch voranzustellen. Nach wiederholter magnetischer Trennung erhält man eine Ansammlung von Mineralen mit niedriger magnetischer Suszeptibilität (Feldspat, Quarz, Apatit, Zirkon und Pyrit).

Anhaftende Mineralpartikelchen, die bei der nachfolgenden Schweretrennung hinderlich sind, wurden im Ultraschallbad freigelegt und anschließend abgeschlämmt.

Um die Schwerminerale von der überwiegenden Menge von Quarz und Feldspat zu trennen, wurde eine Schweretrennung mit Bromoform ($D=2,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) durchgeführt. Üblicherweise wird diese Trennung in Scheidetrichtern durchgeführt. Zweckmäßiger ist die Trennung mit einer kontinuierlichen Zentrifuge (Abb. 2), wie sie mir am Geologischen Institut der ETH in Zürich zur Verfügung gestellt wurde.

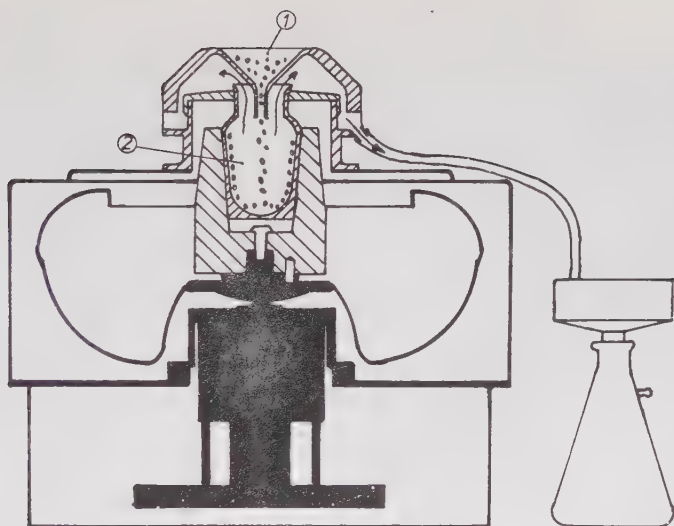


Abb. 2: Schemazeichnung eines LOC (Laboratory Overflow Centrifuge) Separators nach IJLST (1973). Die dicken schwarzen Linien skizzieren die Teile einer herkömmlichen Laborzentrifuge. Die Teile des Aufbaus sind strichliert eingezeichnet.
1 = Einfülltrichter, 2 = Zentrifugengefäß

Das Probengut wird dabei mit der Schwereflüssigkeit im Verhältnis 1:2 gemischt, gut durchgerührt und bei laufender Zentrifuge über einen Trichter in das Zentrifugengefäß geschüttet. Die Mineralkörner mit höherer Dichte lagern sich an die Gefäßwand, während die leichtere Fraktion mit Bromoform weggespült wird (Pfeilrichtung). Mit einer Nutsche wird die Schwereflüssigkeit von der Spülfraktion getrennt. Im Zentrifugengefäß können Schwerefraktionen bis zu einem Volumen von 35 cm^3 während eines Arbeitsganges gesammelt werden. Diese wird anschließend mit Methanol oder Aceton ausgewaschen und getrocknet. Durch den kontinuierlichen Prozeß wird die Trennzeit auf ein Fünftel der Zeit verkürzt, die das herkömmliche Verfahren erfordert. Im selben Maße kann die gesundheitliche Schädigung durch die giftigen Bromoformdämpfe eingeschränkt werden.

Aus Dijodmethan ($D = 3,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und Aceton ($D = 0,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) wurden nun zwei Gemische mit den Dichten 3,14 und 3,24 hergestellt. Die verbliebene Schwerefraktion ($D > 2,89$) wurde nun mit beiden Flüssigkeiten weiteren Trennungsgängen unterzogen. Diese sollten möglichst rasch durchgeführt werden, da sich durch Verdunstung wegen des höheren Dampfdruckes des Lösungsmittels (Aceton) die Dichte ständig ändert. Die so gewonnene Schwerefraktion mit der Dichte $> 3,14$ und $< 3,24$ stellt bereits ein fast reines Apatit-Konzentrat dar. Schließlich wurde dieses noch mehrmals mit Methanol, Aceton und H_2O dest. im Ultraschallbad gewaschen. Dabei werden die bei der chemischen Analyse störenden Elemente Jod und Brom weggeschwemmt. Anschließend wurden eventuell noch vorhandene magnetische Minerale (z.B. Andalusit) mit dem Magnetscheider in einer Feintrennung separiert. Zur ständigen Kontrolle der Reinheit der Proben wurden Streupräparate hergestellt. Auszählungen unter dem Mikroskop ergaben 98 - 99,5 %ige Reinheit der Apatitproben (Abb. 3 a - d).

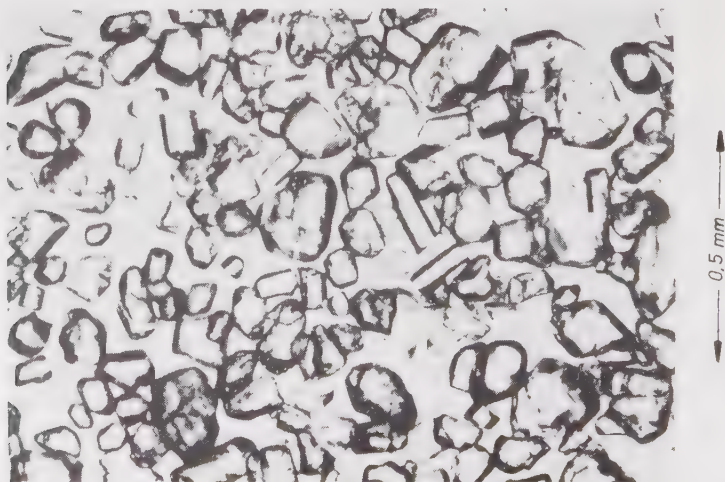


Abb. 3a: Reines Apatitpräparat (Probe D20), wie es zur chemischen Analyse verwendet wurde (ohne Analysator).

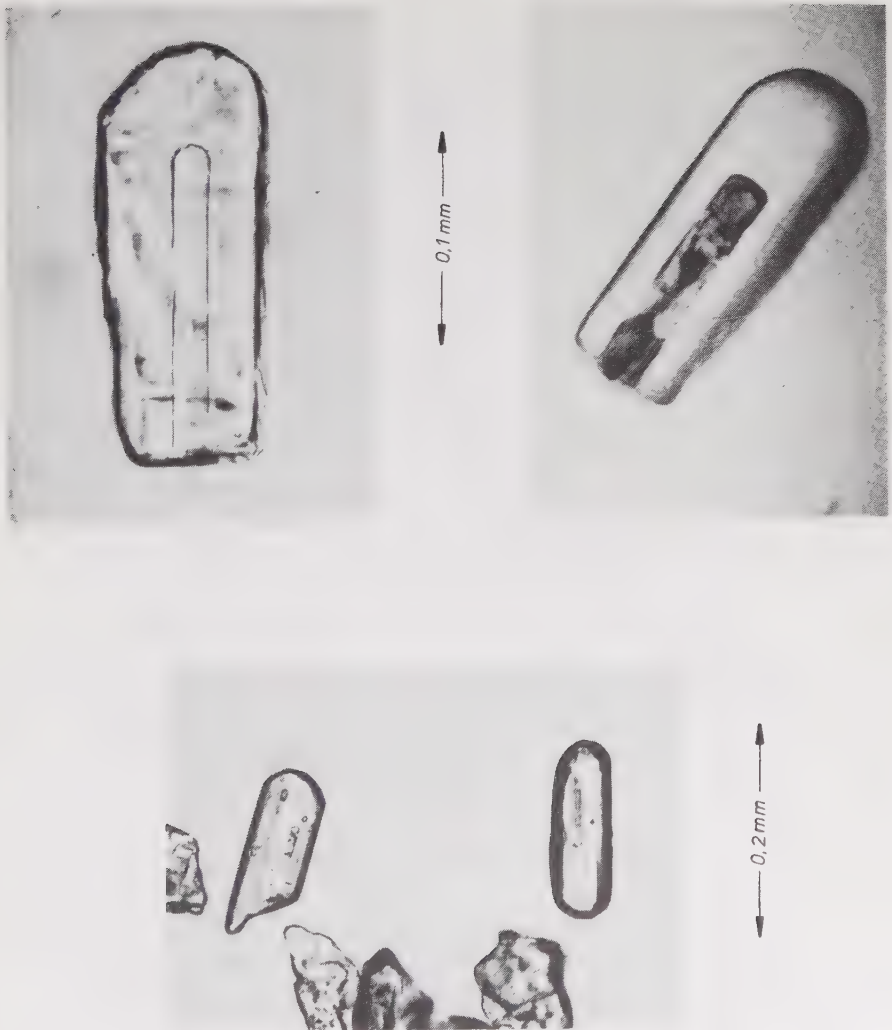


Abb. 3 b - d: Apatite mit Einschlüssen, sogenannte "See-
len", die überwiegend als Hohlkanäle (mit
Gaseinschlüssen?) parallel c ausgebildet
sind (oben links: Probe D20; unten:
Probe G6). Im Bild rechts oben (Probe Ga31)
ist der Hohlraum zum Teil mit Mineralphasen
(Biotit, Hornblende?) gefüllt.

3.5. Biotittrennung

Für die Separation von Biotit eignen sich in den ausgewählten Gesteinen besonders die Kornfraktionen 150 - 200 µm und 200 - 340 µm. Nach dem Schlämmen und Trocknen werden die plattigen Minerale (Glimmer) auf dem Trockenschütteltisch von den mehr isometrischen Mineralen getrennt. Mit dem FRANTZ-Isodynamic-Separator werden anschließend die Hellglimmer abgetrennt. Die angereicherte Biotit-Probe wurde in der Achatmühle unter Aceton gerieben. Dabei werden Einschlüsse von Apatit und Zirkon zermalm und nachher als Staub mit Wasser abdekantiert. Bei den plattigen Glimmern werden dagegen lediglich einzelne Schichten abgehoben. Zur Säuberung von noch anhaftenden Teilchen wird die Probe noch mit einer Ultraschallsonde (Firma LABSONIC 1510) behandelt, nochmals geschlämmt und unter einer Infrarot-Lampe getrocknet. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird, da Glimmer bereits bei Temperaturen unter 200°C Fluor verlieren können (FARZANEH, 1979). Mit einer weiteren magnetischen Trennung können ausgebleichte und umgewandelte Biotite (Chlorite) abgetrennt werden. Der Reinheitsgrad der analysengerechten Präparate war > 99 %.

3.6. Wiedergewinnung von Schwereflüssigkeiten

Zur Rückgewinnung der sehr teuren Schwereflüssigkeiten aus den Waschlösungen wurde eine Regenerationsanlage nach der Vorschrift von BENJAMIN (1971) konstruiert (Abb. 4).

Das sich unten im Scheidetrichter ansammelnde Bromoform-Methanol-Gemisch wird von unten mit Wasser durchgespült (Pfeilrichtung). Dabei löst sich das Methanol der Waschflüssigkeit in Wasser und wird nach oben weg-

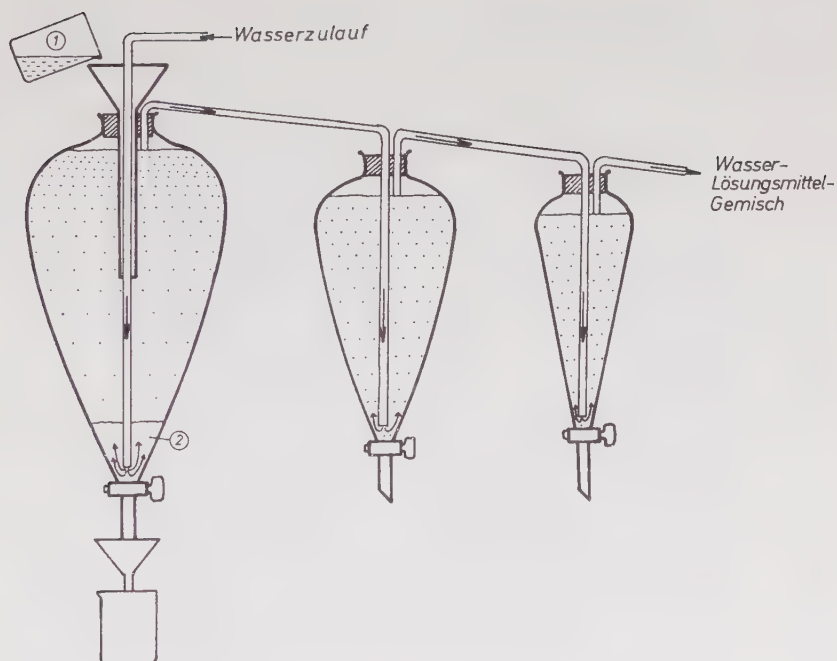


Abb. 4: Regenerationsanlage für Schwereflüssigkeiten.
1 = Einfüllen der Waschflüssigkeit (Schwereflüssigkeit + Lösungsmittel)
2 = Schwereflüssigkeit.
Das Wasser-Lösungsmittel-Gemisch ist durch Punkte gekennzeichnet.

gespült. Eventuell mitgerissene Schwereflüssigkeit wird endgültig in Behälter 2 und 3 abgelagert. Im allgemeinen gilt, daß bei Verschwinden der Trübe in den Behältern das Lösungsmittel dem Bromoform vollkommen entzogen ist (nach 15 Min.). Anschließend wird die reine Schwereflüssigkeit abfiltriert und kann wieder verwendet werden. Das Wasser-Lösungsmittel-Gemisch wird aufgefangen, wobei das Lösungsmittel herausdestilliert werden kann.

3.7. Betrachtungen zur Ausbeute bei der Apatittrennung.

Die Gewichte der gewonnenen Apatit-Konzentrate wurden zum Gewicht der Ausgangsgesteine ins Verhältnis gesetzt. Die so errechnete Ausbeute an Apatit wurde mit dem P_2O_5 -Gehalt der Gesteine verglichen. Überraschenderweise ergab sich keine signifikant positive Korrelation. Die ermittelten effektiven Ausbeuten hatten einen Mittelwert von 3,6 %. Die höchste Ausbeute lag bei 14,8 %. Aus manchen Gesteinen konnten keine Apatite gewonnen werden (Abb. 5).

Ähnlich geringe Ausbeuten (0,05 bis 25 %) erzielte TABORSZKY (1962) bei Gesteinen des Odenwaldes. Er konnte sich dies mit einem Verlust bei der Aufbereitung nicht erklären und schloß daraus, daß das Phosphat überwiegend in Silikaten eingebaut wird.

Hier, in dieser Arbeit, läßt sich ein Großteil des Verlustes mit der Aufbereitungstechnik erklären: Es wurden nur bestimmte Korngrößen-Fractionen für die Mineraltrennung verwendet. Rechnet man zur Bestimmung des Ausbeutefaktors nicht mit der Gesamtmenge des Ausgangsgesteins, sondern nur mit der Menge der jeweils verwendeten Fraktion, so kommt man auf eine durchschnittliche Apatit-Ausbeute von ca. 30 %. Bei einer Probe ließ sich in der Fraktion $< 150 \mu m$ eine Anreicherung um den Faktor 1,9 gegenüber dem Ausgangsgestein erkennen. Da Apatit ein sehr sprödes Mineral ist, kann es bei der mechanischen Aufbereitung sehr leicht in kleinere Bruchstücke zerfallen; dies umso eher, wenn kleine, in Richtung der c-Achse elongierte Körner vorliegen. Es ist deshalb sicher, daß Apatitstaub beim Schlämmen abdekantiert wurde. Unterstützt wird dieser Verlust durch die Tatsache, daß Trübeilchen im Wasser die Transportfähigkeiten desselben zu höheren Dichten verschieben.

Weiterhin können Einschlüsse und Verwachsungen von Apatit mit anderen Mineralen die Dichte und magnetische

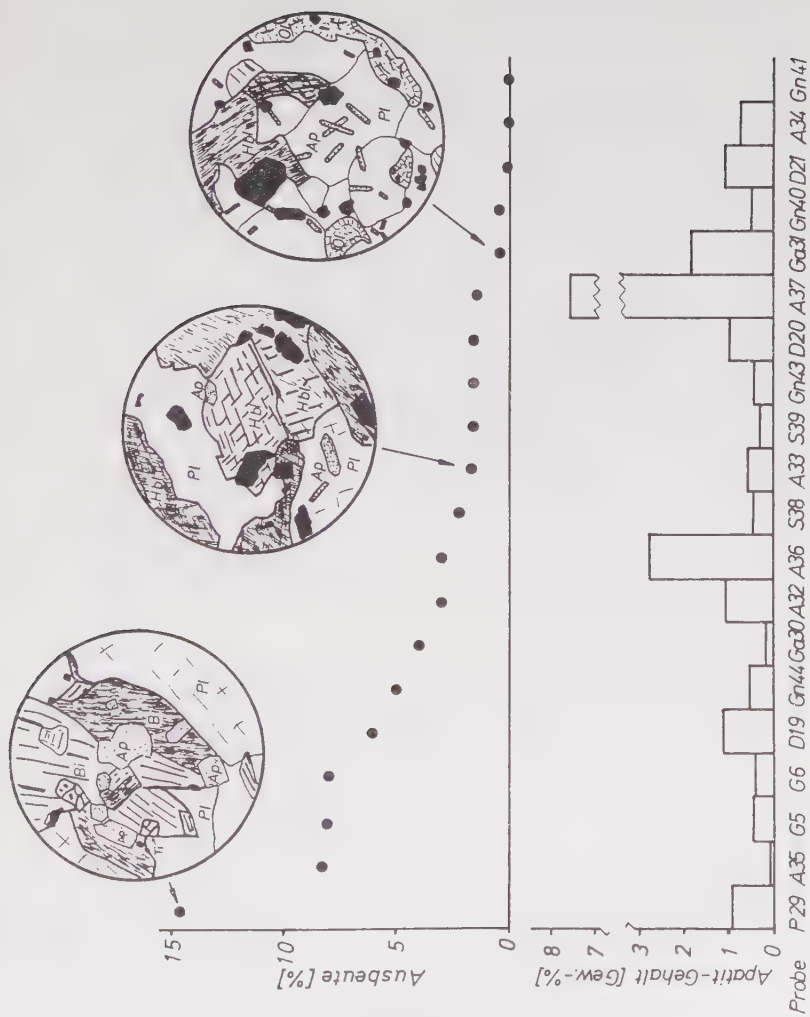


Abb. 5: Gegenüberstellung von Ausbeuten und Gehalten von Apatiten verschiedener Gesteine. Der Durchmesser des mikroskopischen Gesichtsfeldes ist 1,33 mm.

Eigenschaft der Teilchen so verändern, daß sie bei den gewählten Bedingungen der Separation nicht erfaßt werden.

Die Ausbeute an Apatiten steht in keinem Zusammenhang mit dem aus der chemischen Analyse errechneten Apatitgehalt. Anhand von Dünnschliffbetrachtungen kann man sich dieses Phänomen erklären: Je gedrungener der Habitus und je grobkörniger die Apatite sind, desto höher ist die Ausbeute. Des weiteren zeigen die Gefügebilder, daß Apatite, die sich auf Intergranularen befinden, leichter herauszutrennen sind als solche, die von Wirtsmineralen umschlossen sind. In der Probe Ga 31 (Abb. 5) erkennt man Apatitnadeln, welche fast ausnahmslos in Plagioklas eingeschlossen sind. Im Dünnschliff der Probe A 33 liegen prismatische Apatite sowohl als Einschlüsse von Plagioklas als auch an den Korngrenzen von Hornblende und Plagioklas vor. Die beste Ausbeute wurde an der Probe P 29 erzielt, in welcher die riesenkörnigen Apatite an den Korngrenzen der Biotite sitzen. Durch Vergleich von chemischen Analysen und Modal-Analysen kann die Annahme TABORSZKY'S, daß das Phosphat vorwiegend in den Silikaten eingebaut sei, überprüft werden (Tab. 3).

Tab. 3: Gegenüberstellung der Apatit-Gehalte, errechnet aus chemischen Analysen und Modal-Analysen [Gew.-%].

Probe	Gn41	G4	D20	D21	P23	D19	A36	A37
Chemische Analyse	Sp	0,55	0,97	1,16	0,92	1,09	2,71	7,46
Modal-Analyse	<0,01 ¹	0,56 ²	0,92 ³	1,06 ³	0,91 ⁴	1,33 ⁵	2,86 ³	6,68 ⁶

Modal-Analysen nach ¹ TROLL (1967), ² FISCHER (1965), ³ TROLL (1964), ⁴ TROLL & WINTER (1969), ⁵ STEINER (1968), ⁶ TROLL (1966)

Die aus dem P_2O_5 -Gehalt der chemischen Analyse errechneten Apatit-Gehalte stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die sich aus den Modalgehalten früherer Bearbeiter errechnen lassen. Das steht im Widerspruch zur Annahme von TABORSZKY (1962) und läßt den Schluß zu, daß Apatit der Hauptträger des Phosphors in den Gesteinen ist, was bereits KIND (1939) vermutete. KORITNIG (1965) berechnete Phosphatgehalte von Mineralen und schloß daraus, daß etwa 2 bis 10 % des gesamten Phosphors von Magmatiten und Metamorphiten in Silikatminerale eingebaut wird.

4. Chemische Analytik

4.1. Einleitung

"Halogen bearing phosphates are not easy to analyse ... determination of fluorine is notoriously difficult ... and there is no satisfactory published method for total hydrogen in apatite." (CRUFT et al. 1965: 583).

"Analyses of phosphates is moore difficult than that of ordinary silicate rocks ..." (MC CONNELL 1972: 4).

Die beiden zitierten Autoren beschäftigten sich in ihren Arbeiten eingehend mit der chemischen Analytik von Apatiten und setzten sich kritisch mit Angaben in der Literatur auseinander.

Grundsätzliche Mängel der veröffentlichten Daten sind häufig die fehlende Angabe der Meßmethode und des Meßfehlers sowie das Fehlen einer Überprüfung der gemessenen Werte auf die stöchiometrisch möglichen Gehalte der volatilen Elemente im Apatit. Eine kritische Begutachtung der Vertrauenswürdigkeit vieler Analysen ist somit nicht möglich. Z.B. Fluor-Konzentrationsangaben vor 1933, als WILLARD & WINTER eine zuverlässige Fluor-Bestimmungsmethode entwickelten, sind generell in Frage zu stellen. Außerdem sind H_2O^+ - Gehalte von Apatiten, welche mittels Glühverlust bestimmt wurden, sehr fraglich. Den im modernen Schrifttum aufgeführten Apatitanalysen mangelt es vor allem an Vollständigkeit: Selten sind alle drei einwertigen Anionen (Fluor, Chlor und Hydroxyl), welche die Halogenidplätze von natürlichen Apatiten besetzen, bestimmt worden. Dies trifft in besonderem Maße auf Arbeiten zu (u.a. ROEGGE et al., 1974; STORMER & CARMICHAEL, 1971; BANKS, 1976; BLATTNER, 1981), in denen Mikrosonden-Analysen durchgeführt worden sind. Die dabei in den seltensten Fällen angegebenen Meßfehler sind groß: $\pm 10\%$ (BANKS, 1976; HUNTINGTON, 1979). Oftmals wird der OH-

Gehalt aus der Differenz des stöchiometrisch möglichen Maximalgehalts an Anionen zur Summe $F + Cl$ gerechnet (NASH, 1976). Der dabei entstehende Fehler hat zweierlei Ursachen:

1. Die Fehler der Fluor- und Chlor-Bestimmung werden mitgeschleppt.
2. Die Idealbesetzung ($F + Cl + OH = 100 \text{ Mol.-%}$) ist nicht immer erfüllt, worauf bereits frühere Arbeiten (u.a. TABORSZKY, 1962) hinweisen.

Ein weiterer "Nachteil" von Mikrosonden-Analysen ist die sehr begrenzte und systematisch ausgewählte Anzahl der analysierten Mineralkörner. Zudem muß die Eichung mit den verfügbaren Mineralstandards vorgenommen werden, womit auch deren Analysefehler übernommen werden. Besonders im Hinblick auf den zunehmenden Einsatz der Mikrosonde ist es wesentlich, möglichst genaue Analysen der Hydroxylminerale mittels einer "absoluten", auf Wägung beruhenden Analysenmethodik zu erreichen.

4.2. Analytik der Halogenide

4.2.1. Aufschlußverfahren

Zwei unterschiedliche Aufschlußverfahren haben sich aus zeitlichen, methodischen und finanziellen Gründen als zweckmäßig erwiesen:

Säureaufschluß

Der Apatit wurde in verdünnter Salpetersäure ($HNO_3:H_2O = 1:1$) in Teflonschalen gelöst. Die Einwaage von etwa 200 mg wurde zuvor vorsichtig mit H_2O dest. benetzt, um bei der Berührung mit der Säure ein Zersprätzen von einzelnen Körnern zu verhindern. Als dann wurden weitere 50 ml Wasser hinzugegeben und die Schale abgedeckt. GOLDINOV et al. (1979) hatten bei in stark konzentrierter HNO_3 gelösten Phosphaten

bis zu 1 % des Fluor-Anteils in der Gasphase nachgewiesen. Die Untersuchungen hier zeigten, daß Erhitzen sowie längeres Stehenlassen der Aufschlußlösungen zu erheblichen F-Verlusten führt. In Abbildung 6 sind Konzentrationsmessungen des Apatits von Durango (Nr. 114 b) in Abhängigkeit von der Verweildauer in den Aufschlußschalen angetragen.

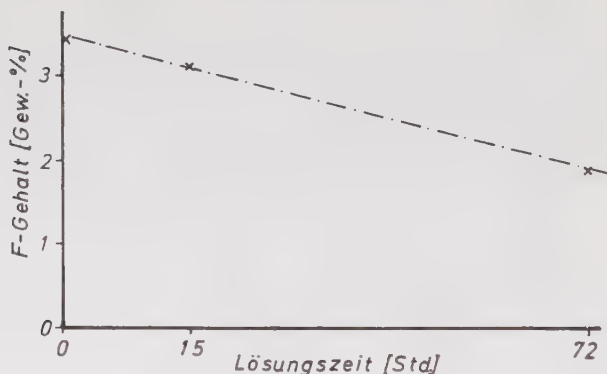


Abb. 6: Abhängigkeit der F^- -Gehalte von der Verweildauer in der HNO_3 -Aufschlußlösung.

Der höchste gemessene Gehalt mit einer Lösungszeit von 30 min. lag bei 3,43 Gew.-% F. Messungen nach 72 Std. ergaben einen Gehalt von 1,87 Gew.-% F, was einen Verlust von 45,5 % bedeutet. Nimmt man einen linearen Verlauf des Entweichens von Fluor an, wie Abbildung 6 nahelegt, so beträgt der F-Verlust nach einer Zeit von 30 min. 0,011 Gew.-%, (0,32 % relativ) und kann somit vernachlässigt werden. Jedoch ist es unbedingte Voraussetzung für eine gute Reproduzierbarkeit, für alle Proben die gleichen Aufschlußbedingungen, gleich kurze Lösungszeit und gleiche Raumtemperatur zu schaffen.

Unmittelbar nachdem sich die Kristalle gelöst haben,

wird die Lösung in einem Quarzglaskolben mit H_2O dest. auf 200 ml verdünnt und in Polyäthylenflaschen überführt. Meßkontrollen über eine Zeitdauer von 30 Monaten ergaben sowohl für die F-Gehalte als auch für die Cl-Gehalte Abweichungen, die innerhalb der jeweiligen Fehler (Standardabweichung) lagen. Da es denkbar ist, daß schon bei der Aufbereitung durch mechanische Beanspruchung des Kristallgitters Fluor und Chlor entweicht, wurden zerriebenes Apatitpulver sowie aliquante Apatitkristalle analysiert. Zur Herstellung des Pulvers wurden die Apatite etwa 10 min. mit einem Mörser in der Achat-schale zerrieben.

Tab. 4: Vergleich von F- und Cl-Gehalten von Apatit-Kristallen und Apatit-Pulver.

Probe	Präparat	Korngröße	F [Gew.-%]	Cl [ppm]
D 19	Kristalle	100 - 200 μ m	2,705	1130
D 19	Pulver	20 μ m*	2,722	1155

* geschätzt

Sowohl die Fluorid- als auch die Chlorid-Konzentration des Apatitpulvers ist geringfügig höher als die von Apatitkristallen, d.h. beim Zerreiben der Proben werden keine Halogenide aus dem Gitterverband freigesetzt. Die meßbaren Unterschiede liegen innerhalb der Standardabweichungen.

Eventuell vorhandene Verunreinigungen des Apatit-Präparates mit Zirkon und Andalusit sowie Einschlüsse

von Erz und Hornblende sind in verdünnter HNO_3 unlöslich und können abfiltriert und zurückgewogen werden. Dadurch erhält man ein höchst reines Apatit-Präparat für die Analyse.

Pyrohydrolytischer Aufschluß

Dieses Aufschlußverfahren eignet sich besonders für Silikate, da sich dann die umständlichen Prozeduren verschiedener anderer Aufschlußverfahren wie Lösen in Säuren, Destillation und Schmelzen (Soda-aufschluß) erübrigen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß wie beim Salpetersäureaufschluß sowohl Fluor als auch Chlor aus der Auffanglösung einer Probe gemessen werden können (TROLL & FARZANEH, 1980).

Um das Fluor aus dem Gitterverband von Silikaten austreiben zu können, wird die Probe in einem Induktionsofen geglüht: Optimale Austreibung erfolgt bei Mischung des Probengutes mit Silicagel im Verhältnis 1:1. Bei nicht silikatischen Mineralen, z.B. Phosphat, ist Kieselgel in doppelter bis dreifacher Menge der Einwaage beizumischen. Dieses Gemisch wird in einer Reibschale mit Blei(II)-chromat homogenisiert, im Quarztiegel mit Eisengranulat vermengt und unter Einleitung eines Stickstoff-Wasserdampf-Stromes als Trägergas 15 min. bei einer Temperatur von 1200°C pyrolysiert (die Temperatur wurde mit einem Pyrometer bestimmt). Das dabei entstehende H_2SiF_6 und SiF_4 wird in einer 0,025 M NaOH-Lösung aufgefangen, so daß Fluor als gelöstes Fluoridion vorliegt. Das Pyrolysat wird in einem Quarz-Meßkolben auf 200 ml verdünnt und bis zur Messung in einer Polyäthylen-Flasche aufbewahrt.

4.2.2. Fluoridbestimmung

Zur Konzentrationsbestimmung wurde eine Fluorid-Ein-

stabmeßelektrode der Firma ORION (Modell 96-09-00) und ein ORION-Digital pH/mV-Meter (Modell 701 A) verwendet.

Probenvorbereitung

Zu 25 ml der Pyrohydrolyseauffanglösung werden 25 ml Konditionierungslösung gegeben. Diese wird aus einer Ionenstärkelösung (NaCl) und einer Pufferlösung (Tri-Natrium-Citrat) hergestellt. Wegen der Störung durch Hydroxylionen (ähnlicher Ionenradius wie Fluorid) wird die Konditionierungslösung auf $\text{pH } 6 \pm 0,1$ eingestellt.

Die Salpetersäureaufschlußlösung wird wegen ihres vergleichsweise hohen F-Gehalts im Verhältnis 1:10 mit der Konditionierungslösung versetzt. Da von der Fluorid-Elektrode nur freie, ungebundene Fluorionen erfaßt werden, muß eine Bindung mit Kalzium oder eine Komplexbildung mit den freien Kationen Al^{3+} und Fe^{3+} vermieden werden. Deshalb wird zur Konditionierungslösung noch ein Komplexmierungsmittel (Titriplex-IV) zugegeben, welches eine Verdrängungsreaktion nach dem Schema



bewirkt.

Nach dem Abpipettieren der Aliquoten in Plastikbecher werden die Meßlösungen 5 min. mit einem Magnetrührer durchmischt und anschließend 30 min. abgedeckt stehen gelassen. Da die Elektrodensteilheit temperaturabhängig ist, ist auf eine gleichmäßige Temperierung (Raumtemperatur) der Meßlösungen und eine dementsprechende Einstellung am mV-Meter zu achten. Außerdem empfiehlt es sich, zwischen Magnetrührer und Meßbecher eine wärmeisolierende Platte zu legen.

Messung und Auswertung

Zur Überprüfung der Elektrodenfunktion wurde eine Standardreihe von NaF-Lösungen (ORION 94-09-06) gemessen. Die verschiedenen Verdünnungen wurden vorher, ebenso wie die Probenlösungen, mit Konditionierungslösung versetzt und während des Meßvorgangs mit einem Magnetrührer homogenisiert. Die Stabilisierungszeit des Elektrodenpotentials betrug etwa 3 min.

Die Messung und Auswertung kann durch zwei unterschiedliche Verfahren erfolgen:

1. Durch Vergleich mit der Kalibrierungsgeraden und
2. durch Zugabe einer Fluorid-Standardlösung und Berechnung mit der NERNST'schen Gleichung.

Eine detaillierte Besprechung beider Methoden erfolgt im Anhang. Die im folgenden angegebenen Werte wurden mit der Standardadditionstechnik rechnerisch ermittelt.

Fehlerbetrachtung

Genauigkeit (Präzision)

Die zur Vermeidung von systematischen Fehlern geeigneten Maßnahmen wurden bereits im Kapitel 4.2.1. beschrieben.

Da in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden zur Freisetzung des Fluors angewendet werden, ist noch zu überprüfen, inwieweit die Meßergebnisse übereinstimmen. Die Untersuchungen erfolgten an Apatiten des in der Literatur vielfach beschriebenen Vorkommens von Durango/Mexiko. Von ca. 1 kg Probenmaterial wurde eine Menge von 300 g reinster Kristalle aussortiert und gemahlen. Zunächst ist der zufällige Fehler der jeweiligen Meßreihe statistisch ermittelt worden. Aus der Streuung der Einzelwerte um den arithmetischen

Mittelwert ($\delta_i = x_i - \bar{x}$) läßt sich per Definition die Standardabweichung s bzw. der mittlere Fehler der Einzelmessung

$$s = \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_i^2}{n-1}}$$

als Maß für den absoluten zufälligen Fehler ermitteln.

Vielfach wird zur Angabe des Fehlers der Einzelmessung die relative Standardabweichung (Varianz) angegeben, welche s in Prozenten des Mittelwerts angibt:

$$v = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \%$$

Da in der Praxis die Anzahl der Messungen begrenzt ist, wird zwischen der erhaltenen Standardabweichung s und dem wahren Wert σ unterschieden. Die statistische Sicherheit schwankt dabei je nach Größe des Faktors k , der sich aus der GAUSS'schen Fehlerkurve ergibt. Für $k=2$ errechnet sich eine statistische Sicherheit von $> 95 \%$ Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Meßwert nicht mehr als 2σ vom wahren Wert abweicht.

Vergleich der beiden Aufschlußverfahren

Die Mittelwerte der beiden Meßreihen sind nahezu identisch (Tab. 5). Aus dieser Tatsache wird geschlossen, daß die pyrohydrolytische Freisetzung des Fluors aus dem Gitterverband von Apatit vollkommen ist. Die größere Standardabweichung bei pyrohydrolytischen Aufschlüssen wird auf gewisse Verunreinigungen im Überleitungsrohr zwischen Probe und Pyrolysat zurückgeführt. Dennoch scheinen beide Verfahren für die Fluor-Bestimmung annähernd gleich gut geeignet zu sein, so daß bei der späteren Auswertung der Meßergebnisse die F-Konzentrationen von Apatiten und Gesteinen ohne Bedenken verglichen werden können.

Tab. 5: Vergleich von F-Gehalten (in Gew.-%) des Apatits von Durango mit HNO₃-Aufschluß (I) und mit pyrohydrolytischem Aufschluß (II)

	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{x}$	s	v(%)
I	3,39	3,39	3,46	3,42	3,43	3,41			3,417	0,027	0,78
II	3,49	3,41	3,18	3,36	3,50	3,48	3,40	3,56	3,422	0,117	3,42

Überprüfung der Richtigkeit der F-Bestimmung

Die Größe der Standardabweichung ist allein noch kein Maß für die Richtigkeit des Verfahrens. Zur Überprüfung der Aussagekraft der Meßwerte eignen sich die vielfach analysierten internationalen Referenzproben. Bezüglich der F-Analytik von Phosphaten erfüllt lediglich ein vom National Bureau of Standards (USA) untersuchtes Phosphatgestein von Florida (NBS-120 b) die Anforderung einer Referenzprobe. TROLL & FARZANEH (1978) untersuchten die Zuverlässigkeit der F-Bestimmung mit pyrohydrolytischem Aufschlußverfahren an zahlreichen internationalen Referenzproben. An zwei Stichproben wurden nochmals einige F-Bestimmungen durchgeführt (NIM-L, Lujavrit vom National Institute of Metallurgy (Republik Südafrika); MRG-1, Gabbro vom Centre for Mineral and Energy Technology (Kanada)).

Die gute Übereinstimmung der eigenen Messungen mit den Angaben verschiedener Autoren lassen den Schluß zu, daß bei den verwendeten Verfahren keine systematischen Fehler auftraten. Leider sind in den jeweiligen Literaturdaten keine Angaben über die jeweiligen Fehler zu finden. Es ist wohl anzunehmen, daß es sich um Durchschnittswerte handelt oder um "usable values" (ABBAY, 1981).

Tab. 6: Fluorgehalte internationaler Referenzproben.
Vergleich von eigenen Messungen und ange-
führten Daten aus der Literatur:

Probe	Literatur- angaben [Gew.-%]	Eigene Messungen [Gew.-%]						$\bar{x}$	v(%)
NBS 120b	3,84 ¹	3,92	3,94	3,91	3,84	3,76		3,87	1,86
NIM-L	0,4 ² 0,44 ³	0,443	0,456	0,450				0,450	1,44
MRG-1	0,027 ³ 0,025 ⁴	0,025	0,024					0,025	

¹NBS Katalog (1979)

²FLANAGAN (1973)

³ABBEY (1981)

⁴ABBEY (1983)

Nachweisgrenze und Blindwert

Die IUPAC-Kommission (1975) definierte als Nachweisgrenze der F-Bestimmung mit ionenselektiver Elektrode die Konzentration der Eichkurve an dem Punkt, wo diese 18 mV vom linearen Verlauf abweicht. Bei der verwendeten Elektrode ist dies bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-7}$ Mol F⁻/l der Fall. Aus den üblichen Einwaagen und Verdünnungen errechnet sich eine Nachweisgrenze von 30 ppm.

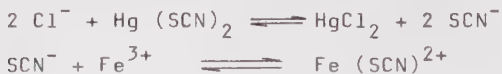
Die Blindwertbestimmungen der Auffanglösungen von Pyrolysaten ergaben Konzentrationen, die bei $5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol-F}^{-}/\text{l}$ liegen. Der Meßbereich der Probenlösungen liegt im allgemeinen zwischen 10^{-4} und $10^{-3} \text{ Mol-F}^{-}/\text{l}$. Der daraus errechnete maximale Blindwertanteil der Proben liegt bei 0,2 % relativ und ist somit vernachlässigbar.

4.2.3. Chloridbestimmung

Die Konzentrationsmessung von Chlor wurde mittels eines photometrischen Verfahrens nach IWASAKI (1952) durchgeführt.

Chemische Reaktion, Probenvorbereitung und Analysengang:

Zur Konzentrationsbestimmung macht man sich die lineare Abhängigkeit der Absorption eines orangenen Farbkomplexes der Chloridkonzentration einer Lösung zunutze. Die chemische Reaktion läuft dabei folgendermaßen ab:



Jedes Chlorid-Ion ersetzt ein Thiocyanat-Ion, das nach Freisetzung rot gefärbtes Eisenthio cyanat bildet. Hierzu sind nach JEFFREY (1970) folgende Reagenzien notwendig, die unmittelbar vor der Messung (Lösung A), frühestens jedoch am Vorabend (Lösung B) hergestellt werden sollten:

Lösung A: 6 g Ammoniumeisen(III)-sulfat, $\text{NH}_4 \text{ Fe} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 30 ml H_2O dest. gelöst und mit Salpetersäure, HNO_3 conc. auf 50 ml aufgefüllt.

Lösung B: 0,18 g Quecksilber(II)-thiocyanat, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ werden in Methanol gelöst und auf 50 ml aufgefüllt.

Zur Kalibrierung des Verfahrens wird NaCl gelöst:

Lösung C: (Stammlösung): 1,6484 g NaCl (vor dem Einwiegen 2 Std bei 100°C getrocknet) werden in H₂O dest. gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Lösung hat eine Chlorid-Konzentration von 1 mg/ml.

Lösung D: (Standardlösung): 10 ml der Lösung C werden mit H₂O dest. auf 1000 ml verdünnt. Diese Lösung enthält demnach 10 µgCl⁻/ml.

Zur Erstellung einer Eichgeraden werden nun 1, 2, 4, 6, 8 und 10 ml der Lösung D jeweils in einen 50 ml Plastikkolben pipettiert und bis zur Hälfte mit H₂O dest. aufgefüllt. Anschließend werden jeweils 4 ml Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung und Quecksilberthiocyanat-Lösung hinzugegeben und auf 50 ml mit H₂O dest. gebracht. Die Eichlösungen enthalten dadurch 10 - 100 µg Cl⁻/50 ml, was einer Konzentration von 0,2 bis 2,0 ppm entspricht. Dementsprechend werden die Probenlösungen präpariert. Je nach geschätztem Cl-Gehalt werden 2 bis 40 ml Aufschlußlösung abpipettiert. Diese Probenvorbereitung gilt gleichermaßen für den Säureaufschluß wie für die Pyrolysate (FARZANEH & TROLL, 1978). Daneben werden mehrere Blindproben mit denselben Reagenzien hergestellt. Die Meßlösungen werden mehrmals kräftig geschüttelt und nach 30 min. in 1,000 cm Quarzglas-Küvetten gegen H₂O dest. gemessen. Die Extinktion der Probenlösungen wurden mit einem Zweistrahlphotometer (PERKIN-ELMER, Typ 552) gegen H₂O dest. bestimmt. In Abbildung 7 ist der Verlauf der Absorptionskurve des orangefarbenen Eisenthio-cyanat-Komplexes mit einem visuellen Maximum bei 460 µm abgebildet. Zur Ermittlung der Blindwerte ist es unbedingt nötig, vor Beginn einer Meßreihe den Geräte-Nullwert einzustellen.

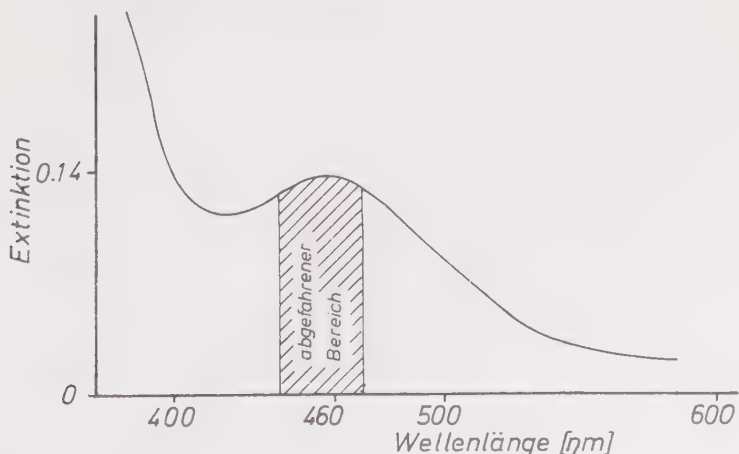


Abb. 7: Absorptionsspektrum des farbigen Eisenthio-cyanat-Komplexes bei einer Konzentration von 2 µgCl⁻/ml.

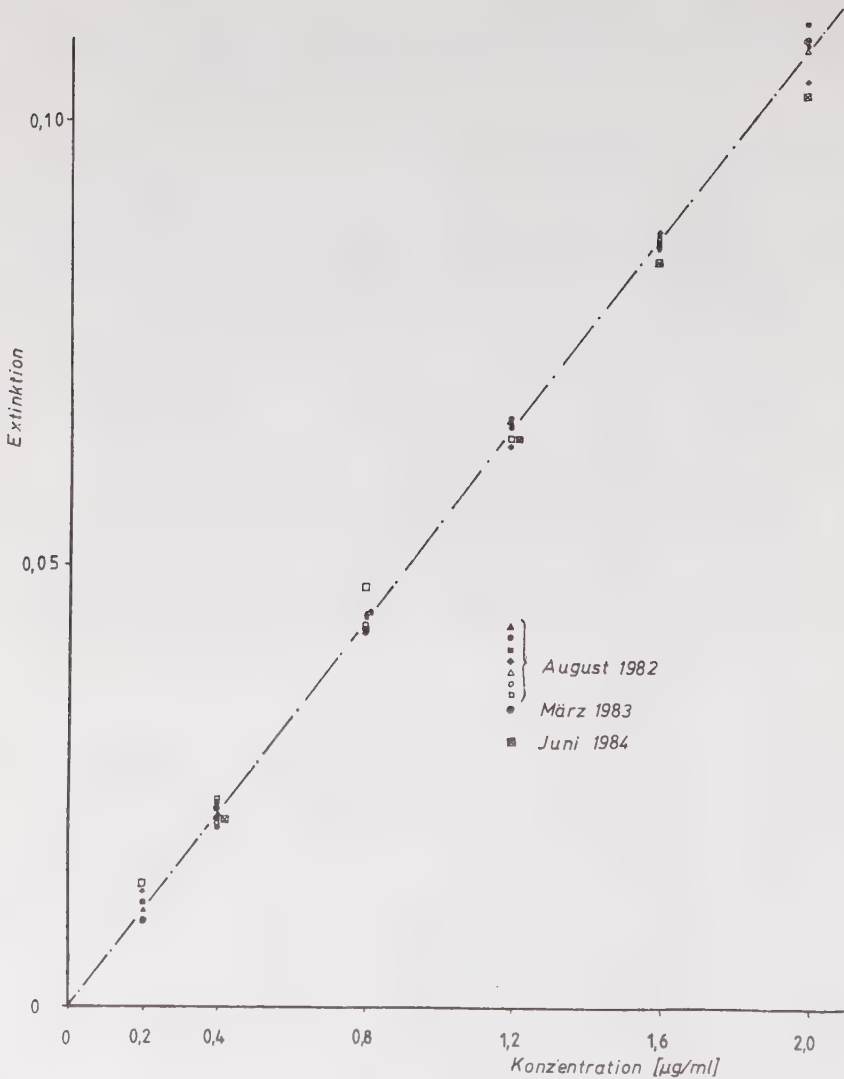


Abb. 8: Eichgerade zur Chloridbestimmung mit Extinktionswerten verschiedener Meßtage. Der jeweilige Blindwert ist abgezogen.

Störungen

Da Bromid- und Jodid-Ionen dieselbe chemische Reaktion mit den Lösungspartnern eingehen, kann es zu Fehlmes-sungen kommen. YOUNG et al. (1969) bestimmten Brom- und Jod-Gehalte in Apatit von Durango mit jeweils < 10 ppm. Verglichen mit den Chlorid-Gehalten (Tab. 17) ergibt dies ein Cl/Br-Verhältnis von jeweils > 400 . BEHNE (1953) analysierte 5,5 ppm Br in dem hier ebenfalls untersuchten Apatit von Jumilla. Das Cl/Br-Verhältnis für diesen Apatit ist demnach > 900 . Die von FELLEBERG (1927) gemessenen 180 ppb Jod im Apatit von Bamble (mit 9500 ppm Cl) zeigen keinen meßbaren Einfluß auf die Chlorbestimmungen der Apatite.

Auch bei der Bestimmung von Chlor in Gesteinen stört Brom nach SELIVANOV (1940) mit einer Schwankungsbreite von 1 bis 2 ppm und mit einem Cl/Br-Verhältnis von 100:1 bis 300:1 kaum. Noch niedriger (0,2 - 0,3 ppm) sind die Jod-Gehalte in Gesteinen anzusetzen (GOLDSCHMIDT, 1954). Störungen durch Bromid und Jodid im Rahmen dieser Arbeit sind daher zu vernachlässigen.

Fehlerbetrachtung

Genauigkeit des Verfahrens

Zu Beginn der Chlorbestimmungen (mit Filterphotometer ZEISS-Elko II) wurde eine schlechte Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse festgestellt. Wiederholungsmessungen ergaben Abweichungen bis zu 100 %. Als Ursache für diese Schwierigkeiten wurden Kontaminationen der Analysenlösungen mit dem Chlor der Laborluft vermutet. Um störende Einflüsse so niedrig wie möglich zu halten, wurden Einwiegen, Aufschließen und der Analysengang in einem eigens dafür eingerichteten "sterilen" Labor durchgeführt. Das Filterphotometer wurde durch ein Zweistrahl-Spektrometer ersetzt, so daß exakte Wellen-

längenbereiche erfaßt werden konnten. Die Destillationsanlage schied in zeitlichen Abständen das Chlorid in unterschiedlichen Konzentrationen ab. Vor-dergründig gesehen scheint dieser Effekt durch die Bestimmung des Blindwertes kompensierbar zu sein, doch lassen sich Mischungseffekte bei der Analysenvorbereitung (z.B. Aufschluß mit H_2O dest. alt und Verdünnung zur Analyse mit H_2O dest. neu) rechnerisch nicht ausschalten. Dem wurde durch die Anlage eines ausreichenden Vorrats an H_2O dest. begegnet.

Individuelle Fehler des Analytikers sind von größtem Einfluß auf die Genauigkeit des Verfahrens. Dies gilt in besonderem Maße beim Hantieren der benützten Laborgeräte, da sich nennenswerte Chlorgehalte im Körperschweiß und im Speichel (Vorsicht beim Pipettieren!) befinden. Halbquantitative Analysen ergaben höhere Chlorid-Konzentrationen im Speichel als in den Meßlösungen. Neben einer entsprechenden hygienischen Vorbereitung ist das Tragen von Laborhandschuhen zu empfehlen.

Unter Berücksichtigung aller möglichen Einflüsse ließen sich die Fehler bei Wiederholungsmessungen auf ein akzeptables Maß einschränken (Tab. 7). Da die Hauptfehlerquelle beim Umgang mit den Lösungspartnern für die Präparation der Analyse zu suchen ist, wurden Doppelbestimmungen derselben Aufschlußlösung durchgeführt.

Die in Tabelle 7 angegebenen Abweichungen stellen die kleinstmöglichen Fehler der Chlorid-Bestimmung dar. Eine weitere Bestimmung des zufälligen Fehlers wurde mit dem Pulvermaterial des Apatits von Durango (114b) durchgeführt. Die Standardabweichung s errechnet sich aus 6 Aufschlüssen (HNO_3) mit anschließender Chlorid-Bestimmung.

Tab. 7: Abhängigkeit der Abweichungen vom Mittelwert der Wiederholungsmessungen von der Probenkonzentration.

Cl-Gehalte der Proben [ppm]	Abweichungen vom Mittelwert [%]	Anzahl der "Doppelbestimmungen"
30 - 100	± 28	26
100 - 500	± 5	37
500 - 1000	$\pm 1,3$	12
1000 - 10000	$\pm 0,6$	28
> 10000	$\pm 0,4$	4

Die relative Standardabweichung der Cl-Gehalte, die nach Säureaufschlüssen ($\pm 0,81\%$) bestimmt wurden, sind für entsprechende Konzentrationen unwesentlich höher als die Abweichung vom Mittelwert ($\pm 0,6$). Dies bedeutet, daß Kontaminationen oder Verluste von Cl^- durch Lösen von Apatit gering gehalten werden konnten. Zwei Konzentrationsbestimmungen nach Pyrohydrolyse stimmten relativ gut überein (Tab. 8).

Tab. 8: Vergleich von Cl-Gehalten [ppm] des Apatits von Durango, die nach HNO_3 -Aufschluß (I) bzw. mit pyrohydrolytischem Aufschluß (II) bestimmt wurden.

	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	s	v(%)
I	4035	3998	4004	4078	4047	4020	4032	33	0,81
II	3990	4180					4085		

Richtigkeit des Bestimmungsverfahrens

Eine Überprüfung des systematischen Fehlers der Chlorid-Bestimmung durch Vergleich mit internationalen Referenzproben ist leider nicht möglich, da einmal Apatit-Referenzproben fehlen, zum anderen die Literaturwerte für Gesteins-Referenzproben verschiedener Autoren sehr stark variieren. Teilweise beigefügte Fragezeichen weisen auf unsichere Konzentrationsangaben hin. Lediglich die Untersuchungen der Referenzprobe NIM-L lassen eine Eingrenzung des wahren Wertes auf 1100 ± 100 ppm zu (Tab. 9). Auf eine eingehende Untersuchung der "Standards" wurde wegen der großen Unsicherheiten verzichtet.

Tab. 9: Chlorgehalte internationaler Referenzproben. Vergleich von eigenen Messungen und Literaturdaten:

Probe	Literatur- angaben [ppm]	Eigene Messungen [ppm]	$\bar{x}$ [ppm]
SY-2	40 ¹ ; 1000 ² 140 ³ ; 30 ⁴ 40 ⁵ ; 130? ⁸	180 170	175
MRG-1	80 ¹ ; 130 ³ 30 ⁴ ; 180 ⁵ ; 150? ⁸	330 360	345
NIM-L	1300 ⁶ ; 1000 ⁷ 1200 ⁸	1030 1090 1040	1055

¹ MEEDS, ² TETLEY, ³ HAURIE und ⁴ SUHR in ABBEY, GILLIESON & PERRAULT (1979); ⁵ INGAMILLS (1978); ⁶ ABBEY (1980); ⁷ FLANAGAN (1975); ⁸ ABBEY (1983)

Der Nachweis eines eventuellen systematischen Fehlers kann verlässlicher durch ein anderes unabhängiges Analyseverfahren überprüft werden.

Chlorid-Bestimmung mit ionenselektiver Elektrode

Die Messungen wurden mit einer ionenselektiven Chloridelektrode (ORION, 96-17-00) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte durch EMK-Messungen bei verschiedenen Verdünnungen einer 0,1 M NaCl-Standardlösung (ORION, 94-17-06).

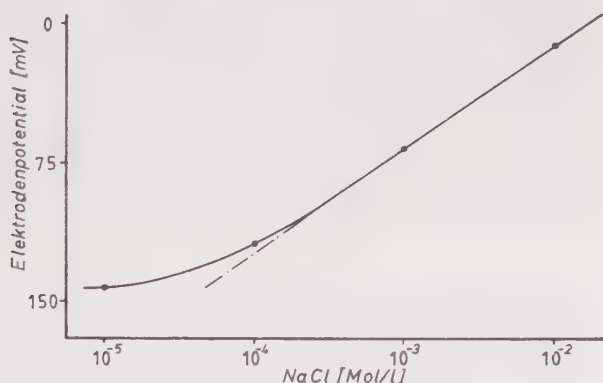


Abb. 9: Eichkurve zur Cl^- -Bestimmung mit linearem Verlauf bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (= 7,1 ppm)

In Abbildung 9 sind die Konzentrationen der Standardlösungen gegen die entsprechenden Elektrodenpotentiale aufgetragen. Die Eichgerade ist lediglich bis zu einer Cl^- -Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ M linear. Dies bedeutet eine wesentliche Limitation des Verfahrens zu niedrigen Chlor-Gehalten hin, d.h. das Verfahren eignet sich nicht für die Gesamtheit der zu tätigenden Analysen. Zur Überprüfung des Verfahrens wurden daher Apatite mit überdurchschnittlich hohen Cl^- -Gehalten ausgewählt. Die Messung und Auswertung kann wiederum durch zwei verschiedene Methoden erfolgen:

1. Bestimmung der Konzentration der Meßlösung mit Hilfe der Kalibrierungskurve;
2. Anwendung der Standardadditionstechnik und Berechnung der Konzentration mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung.

Tab. 10.: Gegenüberstellung von Chlor-Gehalten der Apatite aufgrund unterschiedlicher Analysenmethoden (Angaben in Gew.-% Cl).

Apatit- Probe	Ionenselektive Elektrode		Spektral- photometrisch
	Eichkurve	Stand.-Add.	
143	4,53	3,32	3,27
114 a	0,29	0,36	0,35
140	0,52	0,41	0,37

Der Vergleich der Resultate zeigt eine schlechte Übereinstimmung der beiden Auswertetechniken auf der Basis von Messungen mit ionenselektiver Elektrode (Tab. 10). Da keine besondere Vorkehrungen wie z.B. Zugabe von Reagenzien zur Vermeidung von Komplexbildung (nur freie Chlorid-Ionen werden gemessen) getroffen wurden, ist der Vergleich einer "synthetischen" Eichgerade mit einer Probenlösung mit Fehlern behaftet. In solchen Fällen ist das Verfahren der Standardaddition zu bevorzugen, da hier ein "innerer Standard" eingesetzt wird, welcher die Matrix der Meßlösung miteinbezieht. Die Auswertung mit dem Standardadditionsverfahren zeigt eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektralphotometrie.

Nachweisgrenze (Empfindlichkeit des Verfahrens)

Für die Analytik der Spurenelemente ist die Angabe der

Nachweisgrenze ein wichtiges Kriterium. Diese ist durch den Störpegel festgelegt, welcher durch die unvermeidliche Einschleppung von Spurenelementen (Kontamination, Reagenzien) und apparative Unzulänglichkeiten bedingt ist. Diese Unregelmäßigkeiten können durch Bestimmung des Blindwertes erfaßt werden. Zur sicheren Definition der Bestimmungsgrenze ist es notwendig, daß die Standardabweichung der Blindwerte σ_B ein bestimmtes Vielfaches k von der Differenz des Meßwertes x zum mittleren Blindwert $\bar{x}_B$ beträgt. Es wurde eine statistische Sicherheit von $> 95\%$ ($k = 2$) gewählt:

$$x - \bar{x}_B = 2 \sqrt{2} \cdot \sigma_B$$

Aus drei Blindwertbestimmungen eines Meßtages ($x_{B1}=0,0322$, $x_{B2}=0,0330$, $x_{B3}=0,0324$) läßt sich $\sigma_B = 1,1633 \cdot 10^{-4}$ errechnen.

Eingesetzt in obige Gleichung

$$x - \bar{x}_B = 2 \sqrt{2} \cdot 1,1633 \cdot 10^{-4} = 1,1776 \cdot 10^{-3}$$

errechnet sich die notwendige Differenz zwischen Meßwert und mittlerem Blindwert.

Unter Berücksichtigung der üblichen Einwaage (200 mg in 200 ml Aufschlußlösung) sowie deren minimalen Verdünnung (40 ml auf 50 ml) läßt sich mit Hilfe der Eichgeraden (Abb. 8) eine Nachweisgrenze von 28 ppm für Apatite (Säureaufschluß) ermitteln.

Die Mindestgröße der Extinktion der Meßlösung läßt sich folgendermaßen bestimmen:

$$\begin{aligned} x &= \bar{x}_B + 2 \sqrt{2} \cdot \sigma_B \\ x &= 0,03253 + 1,1776 \cdot 10^{-3} = 0,0337 \end{aligned}$$

Ebenso wurden drei Blindproben von Pyrohydrolyse-Aufanglösungen eines Meßzyklus ($x_{B1}=0,0524$, $x_{B2}=0,0524$, $x_{B3}=0,0490$) bestimmt. Aus der mittleren Einwaage

(1000 mg in 200 ml Auffanglösung) und einer weiteren Verdünnung in der Meßlösung von (von 40 ml auf 50 ml) läßt sich eine Nachweisgrenze von 18 ppm errechnen.

Die Nachweisgrenze ist eine statistische Größe und drückt einen Grenzbereich aus - ist also nicht als scharfe Grenze anzusehen. Die Empfindlichkeit, synonym für Bestimmungsgrenze, des Verfahrens ließe sich noch durch Verwendung von suprapur-Reagenzien und mehrfach destilliertem Wasser steigern. Doch sind die erzielten Nachweisbereiche ausreichend für die zu erwartenden Chloridkonzentrationen in Mineralen und Gesteinen.

4.2.4 H₂O- bzw. Hydroxyl-Bestimmung

Die H₂O-Bestimmung in Mineralen und Gesteinen wurde mit einer Kombination von Pyrolyse und Titration nach KARL-FISCHER durchgeführt (FARZANEH & TROLL, 1977a).

Durchführung der Messungen

Das Wasser des Probenmaterials wurde durch induktives Erhitzen freigesetzt und im N₂-Strom in das Titriergefäß überführt. Das Wasserdampf-Gas-Gemisch wurde in einer Vorlage (70 Vol.-% Methanol und 30 Vol.-% Pyridin) aufgefangen und mit KARL-FISCHER-Reagenz aus-titriert. Das toxische Pyridin kann neuerdings durch Verwendung von pyridinfreien Reagenzien ersetzt werden. Der Titer der KARL-FISCHER-Lösung wurde durch definierte Wasserzugabe mittels einer Mikropipette bestimmt. Aus dem Verbrauch an Titer relativ zur Probeneinwaage läßt sich der Wassergehalt der Probe ermitteln. Hierzu muß der Blindwert vorher bestimmt und von der verbrauchten KARL-FISCHER-Lösung der Probe abgezogen werden. Zur genauen Bestimmung der Wassermenge der Proben ist der Titer jeder neuen Füllung der Kolbenbürette zu bestimmen. Dies geschieht am zweck-

mäßigsten mit einer vorher mehrfach bestimmten Gesteinsprobe.

Bei der angewandten Bestimmungsmethode werden sowohl kristallgittergebundenes Wasser (H_2O^+) als auch adsorptiv gebundenes Wasser (H_2O^-) erfaßt (Gesamtwasser). Zur Berechnung des Kristallwassers muß also das Minuswasser bestimmt (Gewichtsverlust bei $105^\circ C$) und subtrahiert werden.

Probenvorbereitung

Die Probe (etwa 500 mg Einwaage) wird im Verhältnis 1:2 mit $PbCrO_4$ homogenisiert, mit 20 g Kupfergranulat vermengt in einen Porzellantiegel gefüllt und mit körnigem CuO überschichtet. Das Blei(II)-chromat wird vorher bei $450^\circ C$ und die Tiegel bei $1000^\circ C$ je 2 Stunden lang geglüht.

Fehlerbetrachtung

MUROI et al. (1967) stellten Störungen bei der Bestimmung von Wasser mittels Titration mit KARL-FISCHER-Lösung durch Chlor fest. Durch Zusatz von Schwefeldioxid in der methanolischen Titrierflüssigkeit konnten sie die Chlorstörung beseitigen. Da in der vorliegenden Arbeit ein SO_2 -haltiges Lösungsmittel Titrant (HYDRANAL^R) verwendet wurde, konnten derartige Einflüsse nicht beobachtet werden.

Bei der Berechnung der Summe der drei diadochen Anionen (F^- , Cl^- und OH^-) von Apatiten traten häufig Minderbefunde gegenüber der Stöchiometrie auf (Kapitel 6.1.1.). Da die Hydroxylkomponente im Apatitgitter eine hohe Bindungsfestigkeit hat (LINDNER & RUDERT, 1969) traten Zweifel auf, ob bei dem angewandten Verfahren das Kristallwasser zur Gänze ausgetrieben wurde.

Zur weiteren Überprüfung des Verfahrens wurden Messungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt:

- a) Verwendung von Wolfram anstelle von Kupfer als Accelerator bei der Pyrolyse und
- b) von Graphit umhüllte Quarztiegel anstelle von Porzellantiegel.

Bei beiden Versuchen wurden wesentlich höhere Temperaturen als 1400°C (Nach TRÜMEL, 1932, die Stabilitätsgrenze des OH-Apatits) erreicht.

Als Versuchsobjekt wurde die Apatitprobe A 37 verwendet, welche nach den vorliegenden Ergebnissen Minderbefunde von ca. 18 % aufweist (Tab. 11).

Tab. 11: Vergleich der H_2O^+ -Gehalte einer Apatitprobe bei Änderung von Acceleratoren.

Probe	Verwendete Accelerator-Materialien			
	<u>Cu-Granulat</u>	<u>W-Granulat</u>	<u>Qz-Graphit</u>	
Apatit (A37)	0,122	0,126	0,120	[Gew.-%]

Die Ergebnisse zeigen, daß die Meßwerte bei höheren Temperaturen nicht signifikant ansteigen, sondern innerhalb des zufälligen Fehlers liegen.

Genauigkeit des Verfahrens

Zur Berechnung des zufälligen Fehlers in der Wasserbestimmung wurde der Apatit von Durango (114b) sowie "Hausstandard"-Gesteine gemessen (Tab. 12).

Tab. 12: Standardabweichungen s (Gew.-%) und relativer Fehler v (%) verschiedener Proben bei der Wasserbestimmung (H_2O^+ in Gew.-%)

Probe \ Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	s	v(%)
Apatit (Durango)	0,088	0,080	0,080	0,082	0,092	0,082	0,084	0,005	5,81
Basalt (Teichelberg)	1,677	1,683	1,683	1,705	1,701		1,690	0,012	0,73
Basalt (Parkstein)	1,872	1,835	1,864	1,847			1,855	0,017	0,89

Der relative Fehler der Bestimmung ist bei höheren Gehalten geringer. Dies kann zum Teil durch höhere Einwägen ausgeglichen werden.

Die Richtigkeit des Verfahrens ist anhand internationaler Referenzproben überprüft worden. Neben der oben beschriebenen Referenzprobe SY-2 wurde noch DTS-1 (Dunit vom United States Geological Survey, USA) gemessen (Tab. 13).

Tab. 13: H_2O^+ -Gehalte (Gew.-%) von internationalen geochemischen Referenzproben. Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben:

Probe	Literaturangaben	Eigene Messungen	$\bar{x}$
DTS-1	0,46 ¹ ; 0,42 ² 0,46 ³ ; 0,43 ⁴ 0,45 ⁵	0,443 0,454	0,449
SY-2	0,41 ⁵ ; 0,46 ⁶ 0,43 ⁷	0,428 0,441 0,443	0,437

¹ FLANAGAN (1973); ² ABBEY (1980); ³ SKINNER et al. (1981); ⁴ GLADNEY & BURNS (1983); ⁵ ABBEY (1983); ⁶ FLANAGAN (1975); ⁷ FLANAGAN (1973); ⁸ FARZANEH & TROLL (1977)

Nachweisgrenze des Verfahrens

Die Empfindlichkeit der H_2O -Analytik kann am Titerverbrauch (ml) für vier Blindproben eines Meßtages bestimmt werden: $x_{B1}=0,26$; $x_{B2}=0,25$; $x_{B3}=0,24$; $x_{B4}=0,23$.

Daraus errechnet sich die Nachweisgrenze mit $k = 2$ (statistische Sicherheit $>95\%$).

$$x - \bar{x}_B = 2\sqrt{2} \cdot 0,013 = 0,0365$$

Da die Volumenanzeige des Titrators nur eine Auflösung von 0,01 ml hat, ist die errechnete Größe auf 0,04 ml aufzurunden. Bei einer Einwaage von 500 mg Gesteinspulver und einem Titerwert von 5,00 mg H_2O /ml läßt sich die Nachweisgrenze quantitativ erfassen:

Da bei der H_2O -Bestimmung in Apatiten ca. 1000 mg eingewogen wurden, ergibt sich hierfür eine Nachweisgrenze von 0,02 Gew.-% H_2O . Die Berechnung der Nachweisgrenze beruht auf einer definierten Formel, wobei willkürlich ausgesuchte Blindwerte eines Meßtages eingesetzt wurden. Tatsächlich ist jedoch bei der Bestimmung der Blindwerte (nach jeder 2. bis 3. Probenmessung) eine geringfügige lineare Abnahme im Verlauf eines Meßzyklus festzustellen. Dadurch können die "Schwankungen" der Blindwerte für jede Probenmessung genau, d.h. $< 0,01$ ml, erfaßt werden. In der Praxis dürfte also lediglich die Ablesegenauigkeit des Titrators (0,01 ml) die Grenze des H_2O -Nachweises bedingen. Bei einer Probeneinwaage von 1000 mg ist die Bestimmungsgrenze demnach bei 0,005 Gew.-% H_2O -Gesamt festzusetzen.

Weitere Bestimmungsmethoden

In der Literatur werden oftmals OH-Apatit-Komponenten angegeben, die auf H_2O -Bestimmung mittels Glühverlust

beruhen (BURRI et al., 1935). Diese Methode wurde an 3 Apatitproben überprüft, indem diese 2 Stunden bei 1050°C geglüht wurden, und der Glühverlust durch Wägung ermittelt wurde.

An den geglühten Proben wurden noch F^- , Cl^- und H_2O^+ -Konzentrationen gemessen und die Differenz Δ zu den Gehalten bei Raumtemperatur berechnet.

Tab. 14: Vergleich von Minuswasser-"bereinigtem" Glühverlust (GV), dem tatsächlichen Verlust an volatilen Elementen und dem H_2O^+ -Gehalt der Apatite (jeweils in Gew.-%).

	A p a t i t p r o b e n		
	114c	P29	140
$\Delta (F+Cl+H_2O^+)$	0,24	0,34	0,52
GV - H_2O^-	0,11	0,23	0,81
H_2O^+	0,09	0,13	0,54

Der bestimmte Glühverlust ist stets höher als die H_2O^+ -Gehalte der Proben. Die Überlegung, daß sich der Glühverlust aus den verschiedenen volatilen Komponenten zusammensetzt, scheint sich zu bestätigen (Tab. 14). Jedoch ist die Übereinstimmung schlecht, was einerseits auf Oxidation von evtl. anwesendem Fe^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , andererseits auf Verlust zusätzlicher Komponenten wie CO_2 und P_2O_5 zurückzuführen ist.

Bei der H_2O -Bestimmung nach der Methode von PENFIELD treten im Grunde die gleichen Schwierigkeiten auf. Ein Vergleich der H_2O^+ -Konzentration, die mit der Penfield-Methode erzielt wurde, ergab für den Basalt von Teichelberg 1,13 Gew.-% H_2O^+ (Hausstandard-Messungen nach Noussianos & Cammann) gegenüber 1,69 Gew.-% H_2O^+ in dieser Arbeit.

Zum Nachweis von Kristallwasser in Mineralen wird neuerdings häufig Infrarot-Spektroskopie (KLEE, 1974) angewandt. BHATNAGAR (1968) konnte in Apatiten von Wilberforce (Kanada), Ødegarden (Norwegen), Chibina (Sowjetunion) und Durango (Mexiko) mittels IR-Spektroskopie kein H_2O^+ nachweisen. BHATNAGAR verweist auf die Schwierigkeit des Verfahrens, Hydroxyl- von Fluor-Banden zu unterscheiden. Mit dem in dieser Arbeit gewähltem Verfahren konnten in Apatitproben derselben Vorkommen zum Teil beträchtliche Gehalte, nämlich 0,09, 0,33, 0,04 und 0,08 - 0,10 Gew.-% H_2O^+ (in obiger Reihenfolge) bestimmt werden.

4.3. Zusammenfassung der chemischen Analytik der Anionen in Apatiten

Die zur Ermittlung der jeweiligen Standardabweichung benützten Einzelwerte erwiesen sich als zulässig gemäß dem Ausreißertest. Auf eine weitergehende statistische Betrachtung wurde verzichtet. Die angewandten Analyseverfahren sind verschiedentlich publiziert und gelten als zuverlässig. Es erschien daher dem Verfasser dringender geboten alle möglichen Störeinflüsse speziell bei der Analytik von Phosphaten qualitativ und quantitativ zu erfassen und folglich in der Praxis auszuschließen.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der untersuchten Anionen sollen nun an Apatiten des Vorkommens Durango/Mexico diskutiert werden. Ihre vielfach untersuchten physikalischen Eigenschaften (Tab. 15) deuten auf eine relativ homogene Mineralisation hin. Zusätzlich sind gelbe Farbe, Transparenz und idiomorphe Kristallform oftmals beschriebene Kennzeichen dieser Apatite.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Apatit-Präparate desselben Vorkommens chemisch analysiert. Die genauen Fundpunkte sind dem Verfasser nicht bekannt.

Tab. 15: Physikalische Eigenschaften von Apatiten des Vorkommens Durango/Mexiko.

Bearbeiter	Brechungsindex	
	n _w	n _e
PAULICK & NEWSELY (1968)	1,6364	1,6327
YOUNG et al. (1969)	1,6362	1,6326
	Dichte [g/cm ³]	
	gemessen	berechnet
EVANS & APPLEMAN (1962)		3,216
YOUNG & MUNSON (1966)	3,216 ± 0,002	3,219
PAULICK & NEWSELY (1968)	3,215 ± 0,003	3,214
YOUNG et al. (1969)	3,215 ± 0,002	
	Gitterkonstanten [Å]	
	a ₀	c ₀
MC CONNELL (1952)	9,395	6,882
ALTSCHULER et al. (1953)	9,386	6,878
EVANS & APPLEMAN (1962)	9,3923 ± 0,0003	6,8821 ± 0,0005
PAULICK & NEWSELY (1968)	9,40 ± 0,01	6,87 ± 0,01
YOUNG et al. (1969)	9,391 ± 0,001	6,878 ± 0,002
Diese Arbeit	9,391 ± 0,002	6,885 ± 0,002

Tab. 16: Fluor-, Chlor- und H₂O⁺-Gehalte (Gew.-%) von drei Apatit-Varietäten des Vorkommens Durango/Mexiko.

Apatit	F	Cl	H ₂ O ⁺
114 a	3,48	0,35	0,10
114 b	3,42	0,40	0,08
114 c	3,37	0,40	0,09

Die Analysenresultate zeigen eine gute Übereinstimmung (Tab. 16), wobei der Probe 114b das größte Maß an Repräsentativität zukommt, da es sich um ein Aliquant von 1 kg Probenmaterial handelt.

In Tabelle 17 sind chemische Analysen der Apatite von Durango von verschiedenen Bearbeitern aufgeführt. Teilweise wurden nur die Strukturformeln angegeben. Die Besprechung der Ergebnisse betrifft vor allem die einwertigen Anionen, weshalb in den Summenformeln A und Z schematisiert dargestellt wurden. Zu den P_2O_5 -Gehalten sei bemerkt, daß sie gelegentlich den für Fluor-Apatit möglichen theoretischen Maximalgehalt von 42,22 Gew.-% übersteigen. Die drei CO_2 -Bestimmungen stimmen relativ gut überein, ebenso die F-Gehalte; lediglich die beiden Mikrosondenanalysen (VI und VII) weichen ab. Die Streuung der F- und Cl-Gehalte in der Analyse VI könnten auf Zonarbau der Apatite zurückzuführen sein. Die Summenformel der beiden Mikrosondenanalysen zeigen die größten Abweichungen zur Stöchiometrie. Dagegen zeigen Analysen II, III und IV trotz der als viel zu niedrig einzuschätzenden Cl-Gehalte eine exakte stöchiometrische Besetzung der einwertigen Anionenplätze. Hier drängt sich der Verdacht auf, daß H_2O^+ aus der Differenz gerechnet wurde. JULLMANN (1968) gibt in der Strukturformel (Analyse III) neben OH^- noch $0,52 H_3O^+$ auf den A-Plätzen an, was einen unrealistisch hohen H_2O -Gehalt von $> 1,0$ Gew.-% erfordern würde. Der H_2O^+ -Gehalt der Analyse V wurde mit der PENFIELD-Methode bestimmt und ist als viel zu niedrig einzustufen.

Tab. 17: Chemische Analysen und Summenformeln von Apatiten aus Durango/Mexiko. Vergleich zwischen Literaturangaben und eigenen Ergebnissen.

Autoren	P ₂ O ₅	CO ₂	F	Cl	H ₂ O ⁺	Summenformel	A ₁₀ (Z ₄) ₆ X ₂
I	44,36	n.b.	n.b.	0,39	0,44	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (F ?	Cl _{0,12} OH _{0,49})
II	41,04	0,03	3,50	Sp	0,13	" "	(F _{1,86} Cl ₀ OH _{0,14})
III						" "	(F _{1,81} Cl _{0,05} OH _{0,14})
IV						" "	(F _{1,84} Cl _{0,02} OH _{0,14})
V	40,78	0,05	3,53	0,41	0,01	" "	(F _{1,87} Cl _{0,12} OH _{0,01})
VI	42,67 -45,60	n.b. -3,34	3,01 -0,50	0,45	n.b.	" "	(F _{1,68} Cl _{0,14} OH ?)
VII	41,00	n.b.	3,56	0,50	n.b.	" "	(F _{1,89} Cl _{0,15} OH ?)
VIII	40,64	0,03	3,42	0,40	0,08	" "	(F _{1,81} Cl _{0,12} OH _{0,09})

- I = SALINAS et al. (1923), naßchemisch
 II = BARLOW (1950), naßchemisch
 III = JULLMANN (1968), naßchemisch
 IV = PAULICK & NEWSELY (1968)
 V = YOUNG et al. (1969), naßchemisch, H₂O⁺ mittels PENFIELD-Methode
 VI = ROEGGE et al. (1974), Mikrosondenanalytik
 VII = SMITH et al. (1981), Mikrosondenanalytik
 VIII = Eigene Messungen, wie oben beschrieben

5. Geochemische Bestimmungen in Gesteinen und Apatiten
des Moldanubikums Nordostbayerns

5.1. Geologischer Rahmen

Die M o l d a n u b i s c h e Z o n e stellt nach KOSSMAT (1927) den südlichsten Abschnitt des variszischen Gebirges dar. Den größten aufgeschlossenen Teil des Moldanubikums, welches sich, zum Teil von mesozoischen Sedimenten überdeckt, bis in den Schwarzwald, die Vogesen und das französische Zentralmassiv erstreckt, bildet die Böhmisches Masse. Das Moldanubikum Nordostbayerns ist der südwestlichste Teil des Böhmisches Massivs. Die dominierenden Gesteine dieser Region sind hochgradige Metamorphite, Anatexite und eine Vielzahl unterschiedlicher postmetamorpher Magmatite (Abb. 10).

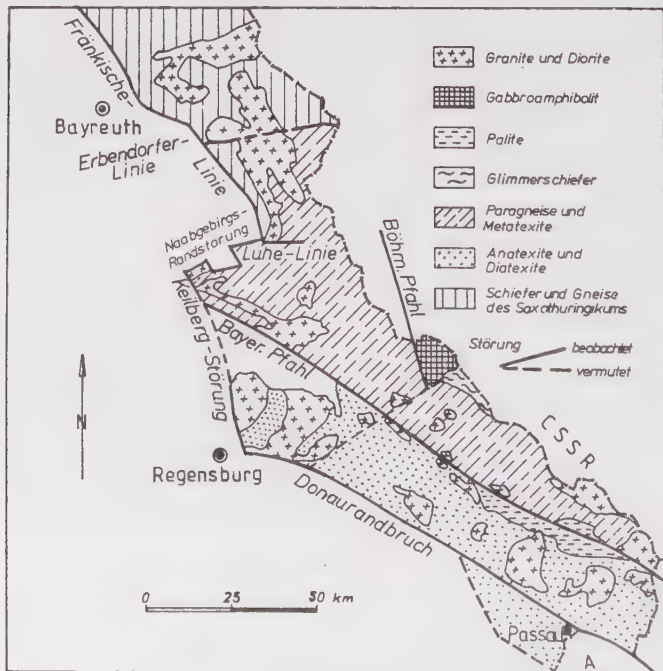


Abb. 10: Geologische Übersichtskarte des bayerischen Teils des Moldanubikums mit angrenzendem Saxothuringikum. Zusammengestellt auf Grundlage der Geologischen Karte von Bayern (1964) und STETTNER (1975).

Das bayerische Moldanubikum grenzt im Südwesten mit dem Donaurandbruch gegen das Molassebecken. Der Bayerische Pfahl unterteilt den Bayerischen Wald in den Vorderen und Hinteren Bayerischen Wald. Der Vordere Bayerische Wald wird aufgrund der Tektonik und der Petrographie nochmals in einen nordwestlichen, einen mittleren und einen südöstlichen Teil untergliedert. Für den R E G E N S U R G E R W A L D (nordwestlicher Teil des Vorderen Bayerischen Waldes) ist das vorwiegende Auftreten des Kristallgranits I und der "Körnelgneise" gegenüber den Anatexiten der moldanubischen Paragneisserie kennzeichnend. Untergeordnet treten auch kleinkörnige Granite, Quarzglimmerdiorite, Kristallgranit II und Granitporphyre auf.

Der V O R D E R E M I T T L E R E B A Y E R I S C H E W A L D besteht vorwiegend aus einer Serie von "Perlgneisen" (GÜMBEL, 1868) mit Übergängen zum sogenannten Paragranodiorit (LIST, 1961). Davon läßt sich der "Ödwieser Granit" (GÜMBEL, 1868) deutlich unterscheiden. Diskordante Granite beschränken sich im wesentlichen auf wenige Vorkommen (Patersdorf, Kaußing und Metten). Untergeordnet kommen nach Einlagerungen von Amphibolit, Cordierit-Gneise, Quarzite und Kalksilikatgesteine vor.

Im P A S S A U E R W A L D (südöstlicher Teil des Vorderen Bayerischen Waldes) wird die monotone Serie der Paragneise durch eine Vielzahl von Intrusivgesteinen unterbrochen. Die überwiegend sauren bis intermediären Magmatite bauen das Saldenburger-Fürstensteiner-Intrusivmassiv und das Hauzenberger Massiv auf. Nach Südosten hin werden die Gesteinsabfolgen durch zunehmende Einschaltungen von Amphiboliten, Marmoren, Kalksilikatgesteinen, Dolomiten und graphitführende Schiefer abwechslungsreicher ("Bunte Serie"). Gleichzeitig findet sich eine zunehmende Anzahl von diskordanten Porphyritgängen.

Eine Sonderstellung im Vorderen Bayerischen Wald nehmen die "Palite" (FRENZEL, 1911) ein, die sich pfahlparallel anordnen und einen zusammenhängenden Zug bilden. Gemeinsames Kennzeichen dieser sehr unterschiedlich ausgebildeten Gesteine mit granitischem bis granodioritischem Chemismus ist eine mehr oder weniger intensive Kalifeldspatblastese. Sehr häufig enthalten sie und die verbreiteten Diatexite Einschaltungen von basischen bis ultrabasischen Schollen ("Metabasite").

Während die Cordierit-Sillimanit-Gneise südlich des Pfahls nur reliktmäßig auftreten, bilden sie nördlich des Pfahls, im H I N T E R E N B A Y E R I S C H E N W A L D vorherrschende Gesteinsgruppe. Nach Norden nimmt der Metamorphosegrad der ehemaligen Sedimente von den Cordierit-Sillimanit-Gneisen über Andalusit-Granat-Glimmerschiefer zu Phyllit-Glimmerschiefer ab. Eine Ausnahme in dieser metamorphen Abfolge bildet das Gabbroamphibolit-Massiv von Neukirchen b. Hl.Blut.

5.2. Magmatisch gebildete Apatite und deren Muttergesteine

5.2.1. Einleitung und Stand der Forschung

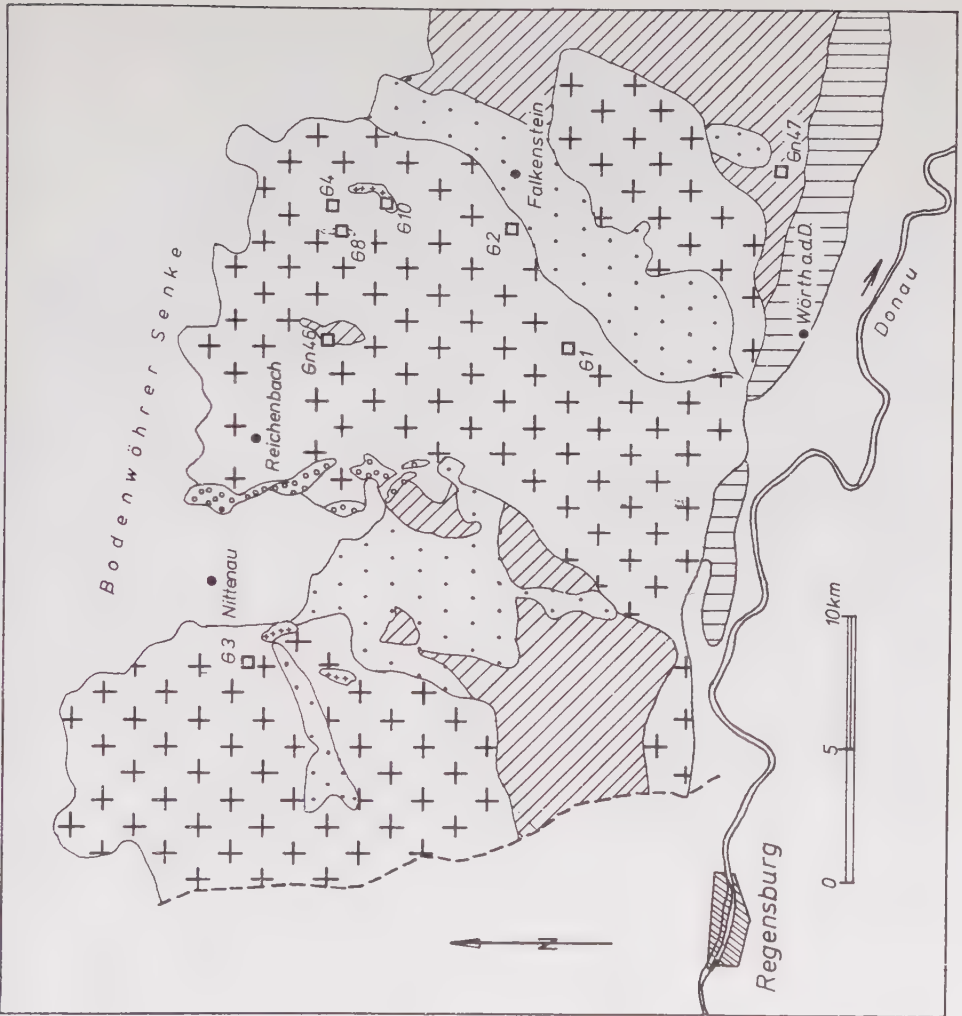
In der Literatur wird häufig auf eine Abhängigkeit der F-Gehalte in magmatischen Gesteinen vom Chemismus hingewiesen: Verschiedene Autoren (GOLDSCHMIDT, 1954; VINOGRADOV, 1962; GREENLAND & LOVERING, 1966); KORITNIG, 1970) wiesen, zum Teil durch Literaturkompilation, höhere F-Gehalte in den sauren Gesteinen gegenüber den basischen nach. KOKUBU (1956) beschreibt ebenfalls die Anreicherung von Fluor in Magmatiten mit Zunahme des SiO_2 -Gehaltes, betont aber gleichzeitig, daß man keine strenge Korrelation erwarten könne, da Fluor

während der Kristallisation das Magma in großen Mengen verlassen dürfte. KANISAWA (1979) zeigte dagegen eine kontinuierliche Abnahme der Fluor-Konzentration mit zunehmendem Differentiations-Index (DI) von alkali-reichen Graniten Nordost-Japans. Der F-Gehalt in anderen untersuchten Graniten blieb dagegen während der Differentiation konstant. CORRENS (1956) konnte bei der Zusammenfassung der damals bekannten Daten keine eindeutigen Abhängigkeiten der Fluor-Chlor-Gehalte von der Acidität der magmatischen Gesteine finden. GREENLAND & LOVERING (1966) zeigten eine Konzentrationserhöhung von Fluor und Chlor in tholeiitischen Doleriten mit zunehmenden DI. Die Erhöhung der F^- -Komponente war dabei ausgeprägter als die von Cl^- . CHATTERMOLE & FUGE (1969) fanden ebenfalls eine positive Korrelation von Chlor mit SiO_2 in Ultramafititen. Dagegen stellte BANKS (1976) bei Untersuchungen von Graniten und Granodioriten von Ray/Arizona abnehmende F^- , Cl^- und H_2O^+ -Gehalte mit zunehmendem DI fest.

Die kurze Zusammenstellung bisheriger Arbeiten zeigt, daß durch Konzentrationsbestimmungen der volatilen Elemente in magmatischen Gesteinen keine eindeutigen Hinweise auf deren Verhalten bei der magmatischen Differentiation zu erzielen sind. Dieser Umstand führte zu weiteren Untersuchungen an Mineralphasen ("The halogen content of micas, amphiboles and apatites in intrusive rocks is among the most promising indicators of the halogen/hydroxyl ratio of the magmas from which these minerals crystallized", ROEGGE et al., 1974: 229). Als besonders aussagekräftig erwiesen sich, seit der Arbeit von KIND (1939), die Fluor-, Chlor- und Hydroxyl-Gehalte von Apatiten. Mit der Einführung moderner Analysemethoden, im besonderen durch die Anwendung der Mikrosonde, verdichteten sich die Literaturdaten von F^- - und Cl^- -Konzentrationen von magmatisch gebildeten Apatiten: NASH (1972b) fand eine Zunahme der F/Cl-Verhältnisse in

Apatiten mit zunehmendem Differentiations-Index der Gesteine des Shonkin Sag Lakkoliths. HILDRETH (1977) beschrieb einen Anstieg der F/Cl-Verhältnisse in Apatiten mit Abnahme der Temperatur und der Tiefe ihrer Bildung in der zonierten Kammer des Rhyoliths von Bishop Tuff. BROWN & PECKETT (1977) bestimmten höhere Fluor- und niedrigere Chlor-Gehalte in den "Kumulus-Apatiten" des oberen Bereichs der Skaergaard Intrusion gegenüber den "Interkumulus-Apatiten" der unteren Zone. PARRY et al. (1978) stellten eine Zunahme von F^- bei gleichzeitiger Abnahme von Cl^- in den Apatiten eines vesikularen Quarz-Latit-Dikes von Bingham vom Rand zum Zentrum fest. HUNTINGTON (1979) fand eine deutliche Erhöhung der F/Cl-Verhältnisse in den Apatiten von vollkommen "crystallized" Basalten von Kiglapait gegenüber den Apatiten, die in einem Stadium gebildet wurden in dem das Magma auszukristallisieren begann. Diese aufgrund unterschiedlicher Beobauktungskriterien erzielten Ergebnisse stimmen darin überein, daß die Fluor/Chlor-Verhältnisse von Apatiten im Verlauf einer magmatischen Differentiation systematisch ansteigen. Verschiedene weitere Arbeiten von LARSON (1979) und TSUSUE (1980) bestätigen diesen Schluß. BANKS (1976) beschreibt zudem eine Abhängigkeit der Fluor- und Chlor-Gehalte der Apatite vom Alter der Gesteine.

Abb. 11:
Fundpunkte der Apatit-
proben im Regensburger
Wald. Legende siehe
Abb. 13. Die Numerie-
rung bezieht sich auf
das Probenverzeichnis.



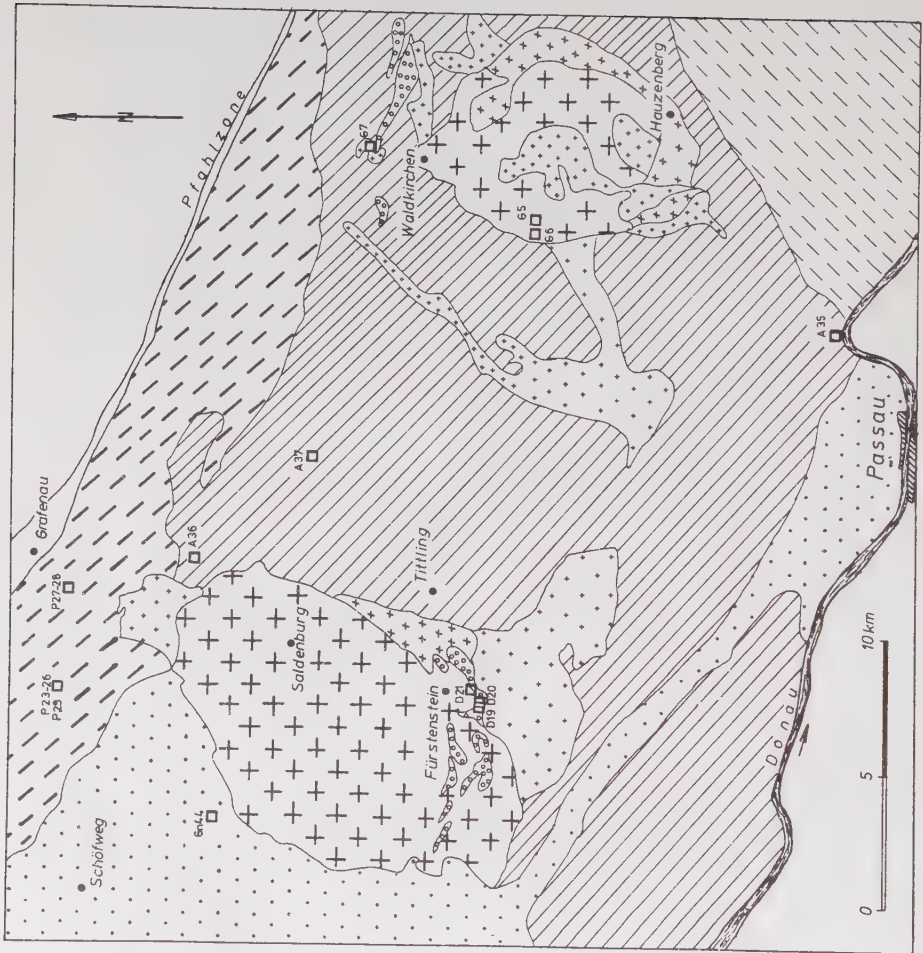


Abb. 12:
fundpunkte der Apatit-
proben im Passauer Wald.
Legende siehe Abb. 13.

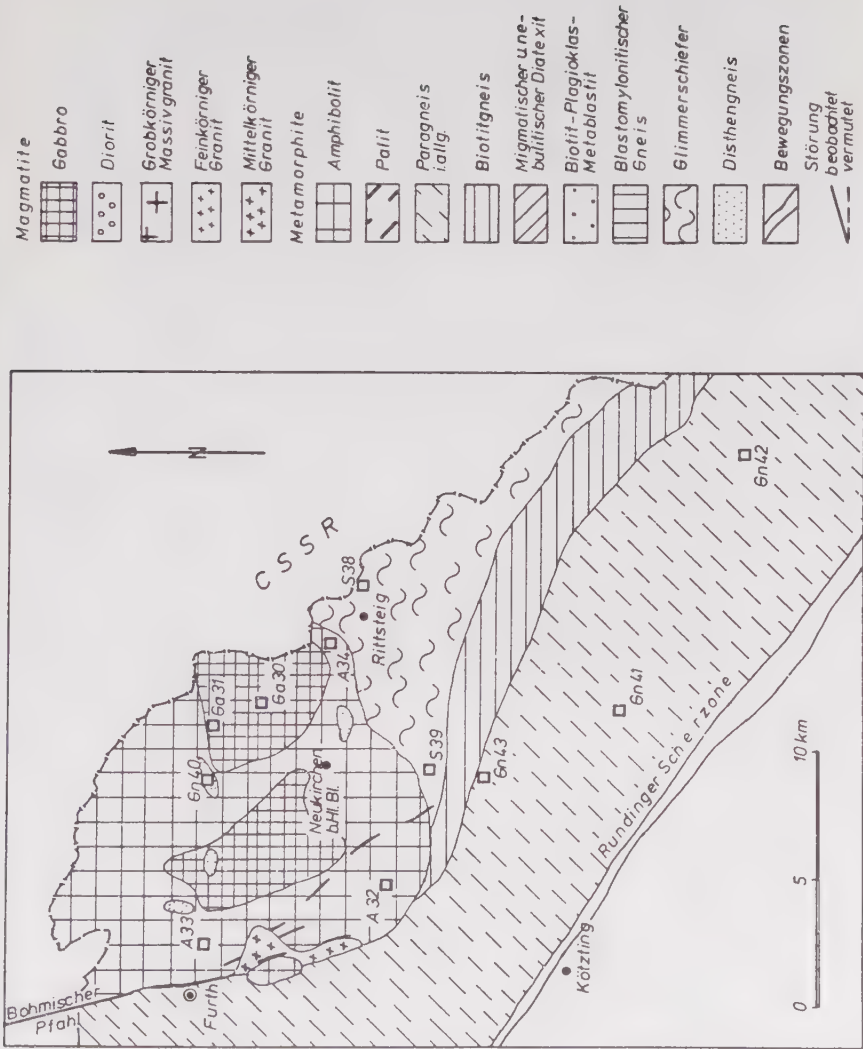


Abb. 13: Fundpunkte der Apatitproben des Gabbroamphibolitmassivs von Neukirchen mit ihrem Rahmen.

5.2.2. Beschreibung der untersuchten Gesteine

KRISTALLGRANIT I (Proben G1, G2, G3, G4)

Im Regensburger Wald sind mächtige Züge von riesenkörnigen Graniten in den von anatektischen Gneisen gebildeten Rahmen eingeschaltet. In seiner typischen Erscheinungsform weist der Kristallgranit I ein porphyrisches Gefüge mit bis über 5 cm langen Kalifeldspat tafeln auf. Bei den Glimmern herrscht Biotit gegenüber Muskovit vor.

Bei den Übergängen des Granits zu den angrenzenden Gesteinen sind zwei verschiedene Arten zu beobachten: Glatte, diskordante Kontakte des Granits zu den Anatexiten im Westen sowie fließende Übergänge des Granits zu den Körnelgneisen im Osten des Regensburger Waides. Aus diesen unterschiedlichen Erscheinungsformen begründen sich zwei unterschiedliche Auffassungen zur Genese des Kristallgranits I:

- 1) Der Kristallgranit I wird als Endstufe einer Anatexis der randlichen Gneise gesehen (EL-GABY, 1962), wobei Stoffzufuhr aus dem Erdmantel erfolgt sein soll (PROPACH, 1977).
- 2) Der Kristallgranit I stellt ein "echtes Intrusiv" dar (KRAUS, 1962; ANDRIITZKY, 1962). Wegen der Sr-Isotopenanfangsverhältnisse schließen KÜHLER & MÜLLER-SÖHNIUS (1976) auf eine intrusive Natur des Granits, dessen Intrusionsalter nach Rb-Sr-Messungen 337 ± 11 Mill.J. ist.

KRISTALLGRANIT II (Probe G8)

In Chemismus, Mineralbestand und Gefüge ist der Kristallgranit II dem Kristallgranit I des Regensburger Waldes sehr ähnlich. Da er den Kristallgranit I gangförmig durchschlägt (FISCHER, 1965) ist er eine jüngere Bildung. Eine radiometrische Altersbestimmung ergab ein Alter von 311 ± 11 Mill.J. (KÜHLER & MÜLLER-SÖHNIUS, 1976).

HAUZENBERGER GRANIT II (Proben G5 und G6)

Der mittel- bis grobkörnige Zweiglimmer-Granit baut zu einem großen Teil das Hauzenberger Massiv auf (DOLLINGER, 1967). CHRISTINAS (1979) bestimmte ein Biotit-Abkühlungsalter von 302 ± 6 Mill.J. mit Hilfe der Rb-Sr-Methode.

GANGGRANITE (Proben G7, G9, G10)

Der Granit von Richardsreuth durchdringt mit einer maximalen Mächtigkeit von 5 m sowohl die Anatexite als auch die Diorite mit scharfem Kontakt. Nach DOLLINGER (1967) fand die Platznahme nach Erkalten des Diorits und einer vorhergehenden 1. Generation von Ganggraniten statt. Der feine bis mittelkörnige helle Granit kann als Ausläufer des Hauzenberger Granits II gesehen werden.

Im Steinbruch Laschinger bei Padling durchziehen konkordante Diorite und Ganggranite den Perlgneis.

Verschiedentlich finden sich Einschlüsse von Perlgneis in den Granitgängen. Im Regensburger Wald sind häufig fein- bis mittelkörnige Ganggranite eingeschaltet. Aufgrund von feldgeologischen Beobachtungen werden sie als jüngere Intrusion gegenüber Kristallgranit I und Kristallgranit II angesehen (CETIN, 1979). Die Probe stammt von einem Vorkommen 1 km südwestlich von Trasching.

ÖDWIESER GRANIT (Proben G13, G14)

In die Paragneisserie des Mittleren Vorderen Bayerischen Waldes sind granitoide Gesteine eingeschaltet, die sich durch lückenlose Übergänge zu den Nachbargesteinen (Perlgneise) auszeichnen. Die Granite eines Vorkommens westlich von St. Englmar sind im allgemeinen mittelkörnig, jedoch können bis zu 3 cm große Kalifeldspäte beobachtet werden. Aufgrund petrographischer, isotopengeochemischer und zirkonstatistischer Untersuchungen schließt SCHULZ (1982) auf eine magmatische Entstehung des Ödwieser Granits.

OBERPFÄLZER GRANITE (Proben G11, G12)

Im Grenzbereich Moldanubikum-Saxothuringikum intrudierten massivbildende Granite. Sie können aufgrund kontroverser Ansichten in der Literatur (KOSSMAT, 1927; VOLL, 1960; SCHREYER, 1965) nicht eindeutig zu einer der beiden Zonen zugeordnet werden. Die Granite werden in Leuchtenberger, Falkenberger und Flossenbürger Granit unterteilt. Wegen der Verteilung geochemischer Leitelemente folgert MADEL (1968), daß alle drei Granitvorkommen Abkömmlinge eines gemeinsamen Stammagmas sind. Rb-Sr-Isotopenuntersuchungen ergaben konkordante Mineral- und Gesamtgesteins-Isochronen mit einem daraus folgenden Intrusionsalter von 313 ± 17 Mill.J. für den Leuchtenberger Granit und 283 ± 11 Mill.J. für den Flossenbürger Granit (KÖHLER et al., 1974). Der Falkenberger Granit intrudierte dazwischen. Die beiden Proben stammen aus dem nördlichen Falkenberger Massiv sowie aus dem östlichen Zentrum des Flossenbürger Massivs.

Sonstige Apatitproben aus Graniten (Proben G15, G16)
Zwei weitere Apatitproben stammen von kleineren Granitvorkommen südlich von Passau. Die Probe G16 ist nach dem Vorkommen Schärding benannt. Das feinkörnige Gestein hat "normalgranitische Zusammensetzung" (HORNINGER, 1936). Bei den Glimmern überwiegt Biotit gegenüber Muskovit. Die Probe G15 stammt aus einem Steinbruch bei Gurlan. WINKLER (1977) bezeichnet den mittelkörnigen Granit als "anatektischen Granit", was auf eine in-situ-Bildung hinweisen soll.

DIORIT (Proben D19, D20, D21 und D22)

Unter Dioriten sind Quarzglimmerdiorite, Granodiorite und Tonalite zusammengefaßt.
Die untersuchten Proben wurden aus Steinbrüchen des

Fürstensteiner Intrusivgebietes genommen, welches sich im Süden an das Saldenburger Massiv anschließt. Das Gefüge ist mittelkörnig mit bis zu 5 mm großen Biotit-Hornblende-Aggregaten ("Flecken"). DRESCHER (1930) faßte die Gesteine als palingene Produkte der vorliegenden Gneise auf. Dagegen konnte TROLL (1964) den intrusiven Charakter der Diorite von Fürstenstein nachweisen und schloß eine Differenzierungsabfolge nicht aus. Eine weitere Probe (D22) stammt aus einem gangförmigen Vorkommen nordwestlich von St. Englmar. SPIEGEL (1983) bezeichnet das Gestein als "Tonalit".

GABBRO (Proben Ga30, Ga31)

Die beiden in dieser Arbeit herangezogenen Proben (Olivingabbro und Norit) stammen aus dem Gabbroamphibolitmassiv von Neukirchen b. Hl. Blut. Die Hauptbestandteile der gabbroiden Gesteine sind Plagioklas (durchschnittlich 55 % nach FISCHER, 1930) und Pyroxen, welcher durch Hornblende ersetzt werden kann; akzessorisch kommen noch Apatit, Ilmenit, Magmatit, Zirkon, Olivin (Olivingabbro) und Biotit (Norit) vor. Das Massiv von Neukirchen stellt das südliche Ende eines langgezogenen Körpers basischer Intrusionen des westböhmisches Plutons dar (FISCHER, 1930), welcher im Ostteil (auf tschechoslowakischem Staatsgebiet) von ultrabasischen bis zu granitischen Gesteinen differenziert ist (VEJNAR, 1971). Der stetige Verlauf der Differentiationskurven von Pyroxeniten über Gabbros zu Anorthositen spricht nach FISCHER (1930) für eine genetische Zusammengehörigkeit der basischen Magmatite im Raum von Neukirchen. VEJNAR (1971) gibt für Diorite auf der böhmischen Seite des Plutons ein mit der K-Ar-Methode ermitteltes Alter von 535 Mill.J. an.

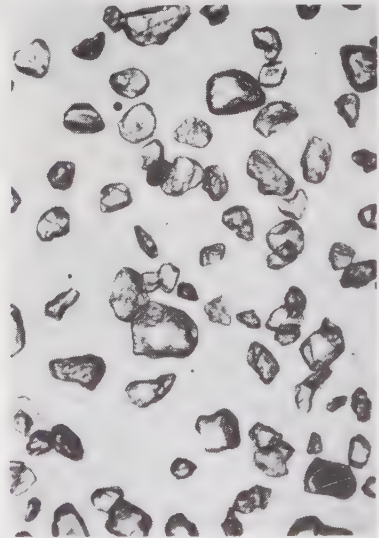
5.2.3. Kornformen der untersuchten Apatite

WYLLIE, COX & BIGGAR (1962) unterscheiden aufgrund der Kornformen von Apatiten deren Bildungsbedingungen. Apatite, welche mit der Schmelze (oder Gasphase) koexistieren, sind gleichmäßig körnig und haben ein niedriges Längen/Breiten-Verhältnis ($\leq 3:1$). Dagegen sind Apatite aus abgeschreckten Schmelzen nadelig ($L/B \geq 20$) und zeigen bisweilen skelettäres Wachstum. NASH (1972b) beobachtet im Shonkin Sag Lakkolithen im Verlauf seiner Differentiation folgende systematische Variationen der Apatit-Morphologie: Die Apa-

tite der mafischen Shonkinite haben ein L/B-Verhältnis von 3:1. Mit zunehmender Differentiation steigen die Elongationswerte bis zu einem maximalen L/B-Verhältnis von 300:1 an. Die in den Abbildungen 14 a - j anhand von Dünnschliff- und Körnerpräparatphotografien dargestellten Apatitformen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Hauptmenge der Apatite aus Graniten zeigt einen gedrungenden Habitus. Seltener sind nadelige Apatite, die als Einschlüsse in Quarz vorkommen.

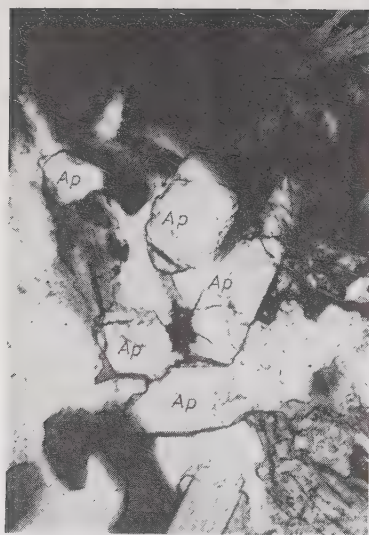


← 0,3 mm →

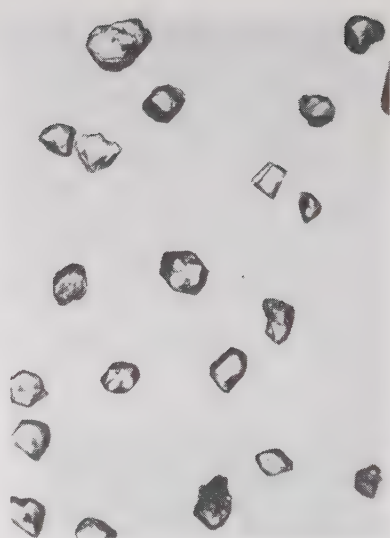


← 1 mm →

Abb. 14a und b): Kornformen der Apatite aus einem Granit (G 6).
Gegenüberstellung der Dünnschliffaufnahme (links) und der Körnerpräparataufnahme (jeweils ohne Analysator). Die Apatite sind im wesentlichen einschlußfrei. Nach BAKER (1941) sollten häufig vorkommende Einschlüsse in Apatiten ein Hinweis für Kontamination sein.



← 0,3 mm →



← 1 mm →

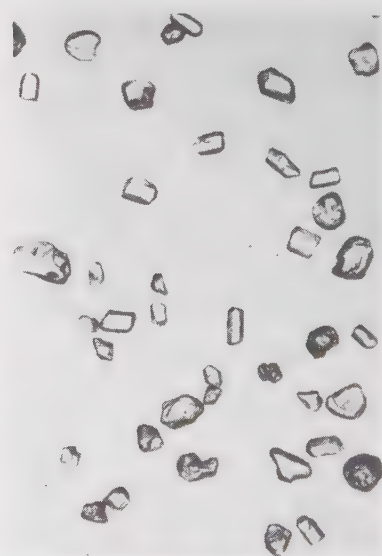
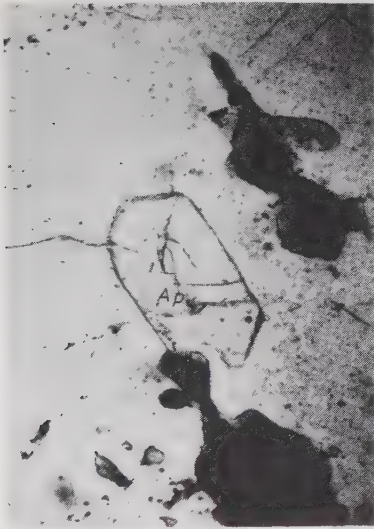
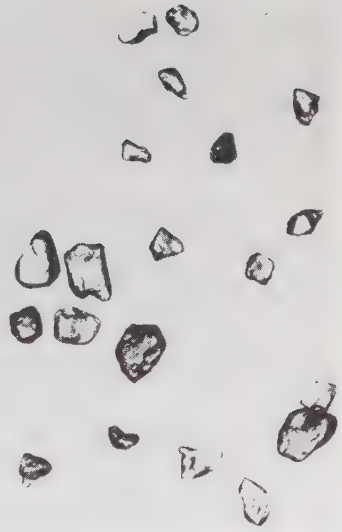


Abb. 14 c - f: Dünnschliffaufnahmen (links) und Körnerpräparataufnahmen (rechts) von Apatiten aus Dioriten (ohne Analysator). Obere Reihe: Diorit (D19); untere Reihe: Granodiorit (D20).



← 0,3 mm →



← 1 mm →



Abb. 14 g - j: Dünnschliffaufnahmen (links) und Körnerpräparataufnahmen (rechts) von Apatiten aus gabbroiden Gesteinen (ohne Analysator). Obere Reihe: Olivingabbro (Ga30); untere Reihe: Norit (Ga31).

Sämtliche Übergänge findet man in den **dioritischen Gesteinen** des Fürstensteiner Intrusivgebietes: Im Hornblendediorit (D 19) überwiegen große Apatitkristalle mit einem durchschnittlichen L/B-Verhältnis von 2 : 1, während im Biotitfleckengranodiorit (D 20) jeweils zur Hälfte kurzprismatische Apatite an den Korngrenzen von Biotit, Hornblende und Plagioklas sowie nadelige Apatite als Einschlüsse von Plagioklas und Quarz vorkommen. Im Quarzglimmerdiorit (D 21) erkennt man ausnahmslos Apatitnadelchen, welche in Feldspat und Quarz eingeschlossen sind. In beiden **gabbroiden Gesteinen** findet man gedrungene Apatite an den Korngrenzen. Zusätzlich sind jedoch im Norit (Ga 31) noch zwei weitere Generationen von Apatiten vertreten: Gelängte Apatite (L/B = 10 : 1), welche die Plagioklase über die Korngrenzen hinweg durchdringen und Apatitnadelchen (L/B $\geq$ 30 : 1) als Einschlüsse in Plagioklasen.

Aus der Betrachtung der Ausbeute der Apatittrennung (Kapitel 3.7.) wurde bereits klar, daß in die Analysesubstanzen fast ausnahmslos die körnigen, wenig gelängten Apatite, wie sie an den Korngrenzen von Plagioklas, Biotit etc. auftreten, eingehen (eine Auswertung der Morphologie der Apatite anhand von Körnerpräparaten erübrigt sich, da Apatite bei der mechanischen Aufbereitung weitgehend zerbrechen). Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Mineraltrennung der Probe D 21 (nadelige Apatite als Einschlüsse) keine ausreichende Menge an Apatiten zur chemischen Analyse erbrachte.

5.2.4. F-, Cl- und H₂O-Gehalte der magmatischen Gesteine

In den Tabellen 18 und 19 sind Kompilationen verschiedener Autoren für die Halogenid-Gehalte magmatischer Gesteine aufgelistet. Zum Vergleich sind jeweils in der letzten Spalte die Konzentrationsangaben für Gesteine aus dem Moldanubikum angegeben. Bei der Betrachtung

tung fällt die relativ gute Übereinstimmung der Mittelwerte für die jeweiligen Gesteinstypen auf. Naturgemäß zeigen die Literaturdaten, die zum Teil aus verschiedenen Arbeiten zusammengefaßt sind, eine große Streubreite (Angaben in Klammern).

Tab. 18: Fluor-Gehalte von Magmatiten [ppm]

Gestein	TRÖGER (1934)	CORRENS (1957)	VINOGRADOV (1962)	diese Arbeit
Basalt		416(270-1500)		
Gabbro	300	330	370	90, 465
Granodiorit	200	880(120-3350)		
Diorit				1092(950-1270)
Granit	500	930(200-2700)	800	1065(755-1590)
Syenit		1310(200-4000)		

Tab. 19: Chlor-Gehalte von Magmatiten [ppm]

Gestein	SELIVANOV (1940)	CORRENS (1957)	JOHNS & HUANG (1966)	diese Arbeit
Basalt	260	(30-1100)	129(30-540)	
Gabbro	200	180	186(80-540)	110, 190
Granodiorit	540	390(20-800)	219(20-500)	
Diorit			335(100-700)	223(150-320)
Granit	330	220	202(30-500)	171(145-230)
Syenit	400	880	429(90-2000)	

Tab. 20: F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der moldanubischen Magmatite

Probe	n	Fluor [ppm]		Chlor [ppm]		H_2O^+ [Gew.-%]	
		$\bar{M}$	V	$\bar{M}$	V	$\bar{M}$	V
Gabbros	2	278	90-465	150	110-190	0,83	0,83-0,84
Diorite	3	1092	950-1270	223	150-320	1,55	1,14-1,98
Granite	4	824	755-945	150	130-175	1,01	0,78-1,18
Kristallgranit I	2	1310	1080-1590	212	195-230	0,67	0,50-0,76

n = Probenzahl; $\bar{M}$ = Mittelwert; V = Variation

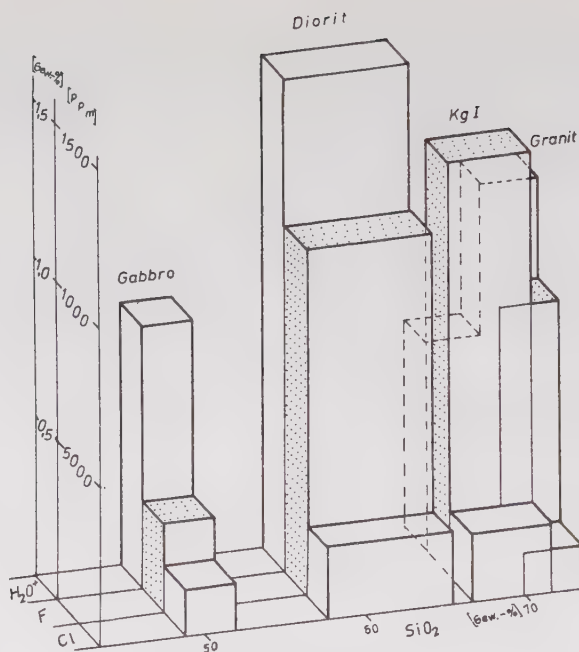


Abb. 15: Mittlere F^- , Cl^- und H_2O^+ -Gehalte der saueren bis basischen Gesteine Nordostbayerns

In Tabelle 20 sind die Elementgehalte für die verschiedenen Magmatite des Bayerischen Waldes (Mittelwerte und Variationsbreite) nochmals aufgelistet. Aufgrund der Fluor- und Kristallwasser-Konzentrationen lassen sich die vier Gesteinstypen deutlich unterscheiden (die Gruppe der Granite setzt sich aus 2 Proben des Haulzenberger Granits II sowie jeweils 1 Probe eines Ganggranits und Kristallgranits II des Regensburger Waldes zusammen). Im Blockdiagramm der Abbildung 15 sind die gemittelten Halogenid- und H_2O^+ -Gehalte dargestellt. Zur deutlicheren Kennzeichnung des chemischen Charakters der jeweiligen Gesteinsgruppen wurden die Variationsbreiten der SiO_2 -Gehalte in der Darstellung berücksichtigt.

FARZANEH (1979) untersuchte Fluor-Gehalte magmatischer Gesteine des Bayerischen Waldes und kam zu einer ähnlichen Verteilung: Höhere F-Konzentrationen in Dioriten

und Kristallgranit I gegenüber den restlichen Graniten. Die F^- -Konzentrationen der in dieser Arbeit in geringer Anzahl gemessenen Proben stimmen auch in den Absolutgehalten gut mit den Werten von FARZANEH (1979) und WINKLER (freundl. mündl. Mitteilung, 1984) überein.

Anhand eines Rechenprogramms für lineare Regression wurden sämtliche Fluor-, Chlor- und H_2O^+ -Gehalte gegen die Konzentrationen der Hauptelemente gerechnet; signifikante Korrelationen ergaben sich jedoch nicht. Eine Abhängigkeit zwischen den Halogenid- und Wassergehalten der Magmatite konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Dagegen schloß FARZANEH (1979) auf eine negative Korrelation zwischen SiO_2 - und F-Gehalten der magmatischen Gesteine des Moldanubikums. Jedoch wurden von FARZANEH keine gabbroiden Gesteine untersucht. Des weiteren schloß FARZANEH die Kristallgranite I aus, deren hohe F-Konzentrationen er auf metasomatische Prozesse zurückführte.

YERMOLOV & TYAN (1975) erklärten die unterschiedlichen F- und H_2O -Gehalte in Graniten mit der Tiefe und der Temperatur der Gesteinsbildung. Demnach sollen sich die H_2O -Gehalte mit der Tiefe verringern, wobei der H_2O -Abfall nur im geringen Maße mit Fluor, jedoch vermehrt mit Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxiden kompensiert wird. KÜHLER (1968) stuft aufgrund zirkonstatischer Untersuchungen die Kristallisation des Kristallgranits I (geringe H_2O -Gehalte, höhere F-Gehalte) in ein tiefes Stockwerk ein, gegenüber einem mäßig tiefen Stockwerk der Platznahme und Erstarrung des Kristallgranits II (hohe H_2O -Gehalte, niedrige F-Gehalte).

Eine schwach positive Korrelation zwischen den K- und F-Gehalten der Kristallgranite I interpretiert FARZA-

NEH (1979) als metasomatische Zufuhr von Fluor.

Eine andere Einteilung von Graniten aufgrund ihrer Fluor-Gehalte gibt KOZLOV (1974): Palingene Granite haben demnach 600 - 800 ppm Fluor und hypabyssische Granite 800 - 1200 ppm Fluor.

Stoffbilanzrechnungen für Fluor, Chlor und Kristallwasser

In der Tabelle 21 sind die Summen der F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der Hydroxylminerale entsprechend ihrer jeweiligen Häufigkeit im Gestein, den im Gestein gemessenen Konzentrationen gegenübergestellt, um den Einbau von Chloridionen zu überprüfen. Weitere hydroxylhaltige Mineralphasen wie Hornblende, Titanit, Epidot und Fluorit können vernachlässigt werden, weil sie kaum auftreten oder fehlen. Der aus den Mineralen auf das Gesamtgestein umgerechnete F-Gehalt ist in relativ guter Übereinstimmung mit dem tatsächlich gemessenen.

Tab. 21: F-, Cl- und H_2O -Stoffbilanzrechnungen der Probe G6 (Granit Hauzenberg II)

	Biotit (4,5 Gew.-%)	Apatit (0,45 Gew.-%)	Summe (Minerale)	Gemessen (Gestein)	Δ	Muskovit (6,33 Gew.-%)
F	9290·0,045	35140·0,0045				3700*·0,063
[ppm]	=418	=158	576	810	234	=234
Cl	230·0,045	374·0,0045				2100*·0,063
[ppm]	=10,4	=1,7	12,1	145	133	=133
$[H_2O^+]$	3,67·0,045	0,2·0,0045				4,0**·0,063
Gew.-%	=0,17	= <0,01	0,17	0,94	0,77 (0,42 ⁺)	=0,25

Die Berechnung der Biotit- und Muskovit-Gehalte erfolgte aus den Modalanalysen von DOLLINGER (1967).

* aus dem Differenzbetrag (Δ) kalkulierte Konzentrationen

** angenommene H_2O^+ -Konzentration (Nach DEER et al., 1962)

+ unter Berücksichtigung von **

Zur vollkommenen Identität müßte der verbleibende Muskovit einen realistischen F-Gehalt von 3700 ppm aufweisen.

Dagegen zeigt die Cl-Stoffbilanzrechnung deutliche Diskrepanzen zwischen der Mineralkonzentration und der Gesamtgesteinsbestimmung. Zur Erfüllung der Stoffbilanz müßte Muskovit 2100 ppm Cl^- einbauen, was etwa den 10-fachen Gehalt gegenüber Biotit (230 ppm) ausmachen würde. Doch sind üblicherweise die Cl-Konzentrationen in Muskoviten sehr viel niedriger als in koexistierenden Biotiten (FUGE, 1974). Die Ermittlung dieses hohen Differenzbetrages in der Cl-Bilanzrechnung läßt den Schluß zu, daß der überragende Anteil des Chlors im Gestein nicht als kristallgebundenes Cl^- der Hydroxylminerale vorliegt (Skapolithbildung ist nicht zu beobachten). Verschiedene andere Autoren (u.a. BANKS, 1976) fanden ebenfalls deutliche Defizite in der Bilanzierung der Cl-Gehalte. ELLIS & MAHON (1964) sowie KOSTETSKAYA et al. (1969) konnten aufgrund von "leaching"-Experimenten Cl in großen Anteilen aus den gemahlten Gesteinen und Mineralen (Plagioklas, Feldspat, Quarz) mit Wasser herauslösen. POLYKOVSKII (1962a) wies nach, daß das Cl^-/F^- -Verhältnis in den Extraktionslösungen meist größer als 100 ist. Nach ROEDDER (1958) liegt das meiste Cl^- in Gesteinen in Form von "fluid-inclusions" vor.

Die ebenfalls deutliche Differenz von gerechnetem und gemessenem Kristallwasser kann folgende Ursachen haben:

1. Ein großer Teil des Haftwassers (H_2O^-) wurde bei der üblichen Bestimmungsmethode bei entsprechenden Bedingungen ($T = 105^\circ\text{C}$ bei einer Zeit von 2 Std.) nicht ausgetrieben und geht in der Analyse fälschlicherweise als H_2O^+ ein.
2. Eventuell vorhandene Umwandlungsformen von Biotit, wie z.B. Chlorit, können bis zu 12 Gew.-%

H_2O^+ aufnehmen (DEER et al., 1962).

3. Flüssigkeitseinschlüsse von Wasser sind häufig in Quarz und Feldspat zu finden (ROEDDER, 1972).

5.2.5. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite

In Tabelle 22 sind die F^- , Cl^- und OH^- -Konzentrationen von Apatiten, gegliedert nach den verschiedenen Intrusivgebieten aufgelistet. Zur petrologischen Charakterisierung der Muttergesteine sind in der letzten Spalte die jeweiligen Aziditätsindizes ($\text{AI} = 1/3 \text{ SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}$ [Gew.-%]) nach LARSON angegeben.

Alle Apatitanalysen zeigen deutlich höhere F^- -Gehalte (Angabe in Gew.-% !) gegenüber den Gehalten an Cl^- und OH^- (Angaben in ppm !). Die F/Cl-Verhältnisse von Apatiten verschiedener Plutone variieren sehr stark. Betrachtet man einzelne Intrusivgebiete, so nehmen die F/Cl-Verhältnisse mit zunehmender Azidität der Gesteinstypen zu. Die Richtung der Pfeile in der Darstellung 22a soll diese Trends verdeutlichen. Analog zu den Schlußfolgerungen der oben zitierten Autoren lassen die Analysendaten der Apatite von vier Intrusivgebieten des Moldanubikums Anzeichen einer magmatischen Differentiation erkennen. Diese Annahme wird aufgrund der Ergebnisse früherer Bearbeiter der verschiedenen nordostbayerischen Plutone bestätigt: FISCHER (1930) schließt nach geologischen und geochemischen Untersuchungen im Gabbroamphibolitmassiv von Neukirchen auf eine komplexe Schweredifferentiation, in welcher der Olivingabbro (Probe Ga30) ein frühes Ausscheidungsprodukt darstellt. Der Diorit des Paradiesbruchs (Probe D19) wird von TROLL (1964) als das basischste und älteste Produkt des Fürstensteiner Intrusivkomplexes erkannt. Nach DOLLINGER (1967) ist der Granit von Richartsreuth (Probe G7) ein Ausläufer des

Tab. 22 a + b:

Halogenid- und Hydroxyl-Gehalte von Apatiten aus verschiedenen Intrusivgebieten des Moldanubikums

Probe	F [Gew.-%]	Cl [ppm]	OH [ppm]	F/Cl	F/OH	AI
Gabbros						
Ga 31	2,44	110	1700	222 ↑	14 ↑	-4,8 ↑
Ga 30	0,85	980	3300	9 ↑	3 ↑	-10,9 ↑
Ödwieser Granit						
G 13	3,55	170	n.b.	204 ↑		17,8 ↑
G 14	3,40	350	1200	97 ↑	28	16,9 ↑
Kristallgranit I						
G 3	3,55	340	n.b.	104		24,7
G 4	3,45	230	2800	150	12	23,2
G 2	3,55	170	1800	209	20	22,1
G 1	3,55	300	2500	118	14	n.b.
Fürstensteiner Diorite						
D 20	3,42	70	900	489 ↑	38 ↑	17,3 ↑
D 19	2,72	1140	4000	24 ↑	7 ↑	6,4 ↑
Hauzenberger Granit II						
G 7	3,72	<30	n.b.	>1200 ↑		29,1 ↑
G 5	3,56	190	2600	187 ↑	14 ↑	27,3 ↑
G 6	3,51	370	3500	95 ↑	10 ↑	27,1 ↑
Kristall- granit II G 8						
G 8	3,49	1080	1400	32	25	24,6
Ganggranit G 9						
G 9	3,48	220	n.b.	158		25,0
Traschinger Granit G 10						
G 10	3,34	1440	n.b.	23		27,8
Falkenberger Granit G 11						
G 11	3,63	40	500	907	73	27,0
Flossenbürger Granit G 12						
G 12	3,50	<30	n.b.	>1200		27,9
Passauer Granit G 15						
G 15	3,42	880	380	39		n.b.
Schärdinger Granit G 16						
G 16	3,56	760	900	47	40	23,3
Tonalit D 22						
D 22	2,84	880	n.b.	32		6,9

Hauzenberger Granits II und als dessen Differentiat anzusehen. SCHULZ (1982) führt Elementkonzentrationsgefälle innerhalb des Ödwieser Granitvorkommens auf magmatische Differentiationsprozesse zurück. Der relativ geringe Anstieg der F/Cl-Verhältnisse in den Apatiten dieser Granite ist auf die räumliche Nähe beider Vorkommen (Probe G13 und G14) zurückzuführen.

Dagegen lassen die F/Cl-Verhältnisse der Apatite des Kristallgranits I keine Tendenzen nach obigem Muster erkennen, obwohl die Probenpunkte sehr weit auseinanderliegen. Dieser Umstand wird auf den geringen Differenzierungsgrad dieser Granite zurückgeführt, welcher durch Rb-Verteilung (KÖHLER, freundl. mündl. Mitt., 1984) und Verteilung von Seltenen Erden (WÜNSCH, freundl. mündl. Mitt., 1984) bestätigt wird.

In Abbildung 16 sind die Fluor-Gehalte aller untersuchten Apatite der Tabellen 22 a und b gegen den AI ihrer Muttergesteine aufgetragen. Das $F_{Ap}-AI_{Gest.}$ -Variationsdiagramm zeigt eine Zunahme der F-Gehalte mit steigender Azidität der Gesteine. Da die Untersuchung der Kornformen der hier dargestellten Apatitformen auf eine Kristallisation im Gleichgewicht mit der Schmelze hinweist, sollten die Fluor-Apatit-Komponenten die jeweils herrschende F-Aktivität der Schmelze wiedergeben.

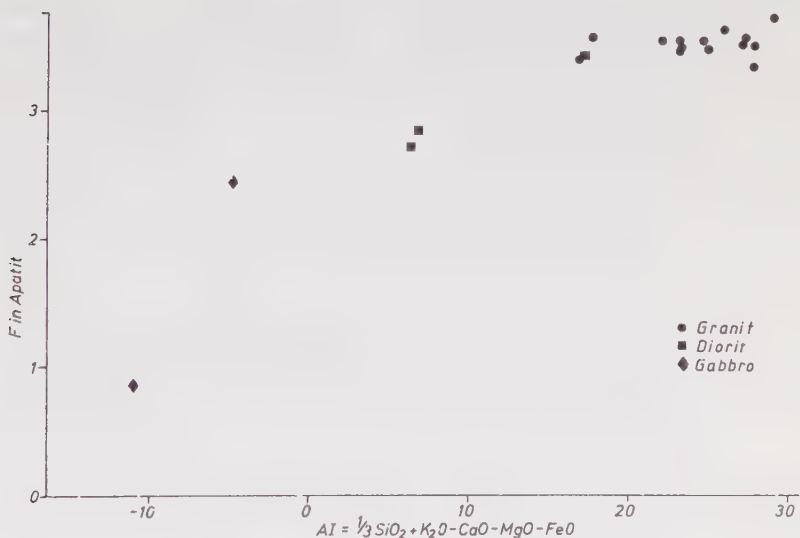


Abb. 16: Abhängigkeit der F-Gehalte der Apatite von der Azidität der Muttergesteine (jeweils in Gew.-%).

Die Verteilung der Punkte in Abbildung 16 deutet demnach auf einen starken Anstieg der F-Aktivität in basischen Schmelzen (AI-Bereich von -11 bis -5) hin. Mit Zunahme der Azidität der Schmelze verflacht der Anstieg der F-Aktivität zunehmend. Bezüglich einer quantitativen Aussage muß jedoch die Ausscheidungsfolge der Apatite in den jeweiligen Gesteinen mit einbezogen werden. Die Apatite mit dem niedrigsten F-Gehalt

(Probe Ga30) sind als das früheste Ausscheidungsprodukt des zuerst gebildeten Olivingabbros anzusehen (u.a. Apatite als Einschlüsse von Olivin), wohingegen sich das Apatitpräparat des später gebildeten Norits (Probe Ga31) überwiegend aus gelangten Apatiten der 2. Generation (gegenüber der 1. Generation mit gedrunenem Habitus) zusammensetzt (siehe auch Abb. 14i). Während also die Apatite des Olivingabbros in einem Stadium kristallisierten, in dem man eine sehr geringe F-Aktivität annehmen muß, wurden die Apatite der 2. Generation des Norits in einem Stadium gebildet, in dem die Schmelze durch Entzug der bereits ausgeschiedenen mafischen Minerale zusätzlich an Fluor angereichert worden ist. Der steile Anstieg der Abbildung 16 kann somit neben einer "normalen", durch Differentiation erfolgten Fluoranreicherung der Schmelze durch den Zeitpunkt der Kristallisation der analysierten Apatite innerhalb der Ausscheidungsfolge zusätzlich verursacht worden sein.

Die Darstellung der Tabelle 22a zeigt für einzelne differenzierte Plutone eine ähnliche Tendenz des Einbauverhaltens von Chlor und Hydroxyl in Apatit : Abnahme mit zunehmendem Aziditätsindex der Muttergesteine. Jedoch ist, im Unterschied zum Fluor in Apatiten, über den gesamten Bereich der moldanubischen Magmatite keine generelle Abhängigkeit vom AI der Gesteine gegeben. Vielmehr weisen Apatite aus saueren Gesteinen oftmals höhere Cl- und OH-Konzentrationen als solche aus basischeren Gesteinen (Tab. 22a und b) auf. Dies ist insofern überraschend, als verschiedene Autoren (u.a. SIGVALDASON & OSKARSSON, 1976) auf die hohe Cl-Löslichkeit in basischen Schmelzen verweisen.

Sehr geringe bzw. nicht nachweisbare Cl-Konzentrationen wurden in den Apatiten des Falkenberger Granits (G11) und des Flossenbürger Granits (G12) gemessen (Tab.22b) . Die Probe G11 stammt aus dem nördlichen

aufgeschlossenen Bereich des Falkenberger Granits, in welchem ANDAC (1957) die grobkörnigsten Granite beschreibt und zugleich die Dachregion des Plutons vermutet (freundl. mündl. Mitt., 1984). Die Trendflächenanalysen, insbesondere der Elemente Rb und Li, bekräftigen diese Annahme (MADEL, 1968).

Nach FISCHER (1965) ist der Fundpunkt der Probe G12 "nicht tief unter der primären Oberfläche des Stockwerks" angeschnitten.

Die Zusammenfassung der Cl- und OH-Gehalte von Apatiten aus massivbildenden Magmatiten zeigt eine signifikant positive Korrelation (Abb. 17).



Abb. 17: Variationsdiagramm von Cl- und OH-Konzentrationen von Apatiten massivbildender Magmatite des Moldanubikums ($r=0,75$ bei 11 Proben, Wahrscheinlichkeit $> 99\%$). Signatur wie in Abb. 16.

Die Cl/OH-Variationen der Apatite aus Gang- und Stockgraniten sowie aus dem Passauer bzw. Schärdinger

Granit weichen von diesem Trend ab. Die Apatite zeichnen sich durch relativ erhöhte Cl-Gehalte aus (siehe auch Tab. 22b). Dieser Umstand spricht für ein hohes Cl-Angebot bei der Kristallisation der Apatite. Zugleich dürfte die schnelle Erstarrung dieser granitischen Schmelzen ein "Einfrieren" der momentanen Verhältnisse bewirkt haben.

5.2.6. Fluorverteilung in Apatit-Biotit-Paaren

Die Apatite aus den verschiedenen Graniten zeigen eine geringe Schwankungsbreite der F-Gehalte (3,4 - 3,7 Gew.-%), was auf eine jeweils ähnlich hohe F-Aktivität in den granitischen Magmen zurückzuführen ist. Jedoch weist EKSTRÖM (1972a) darauf hin, daß eine genauere Unterscheidung der F-Aktivität bei der Bildung von Hydroxylmineralen durch die Bestimmung der F-Komponente in koexistierenden Biotiten möglich sein sollte. Zu diesem Zweck wurden Biotite der beprobten Granite separiert und ihre F-Gehalte bestimmt. Die Abbildung 18 zeigt einen Ausschnitt des Fluor-Verteilungsdiagramms

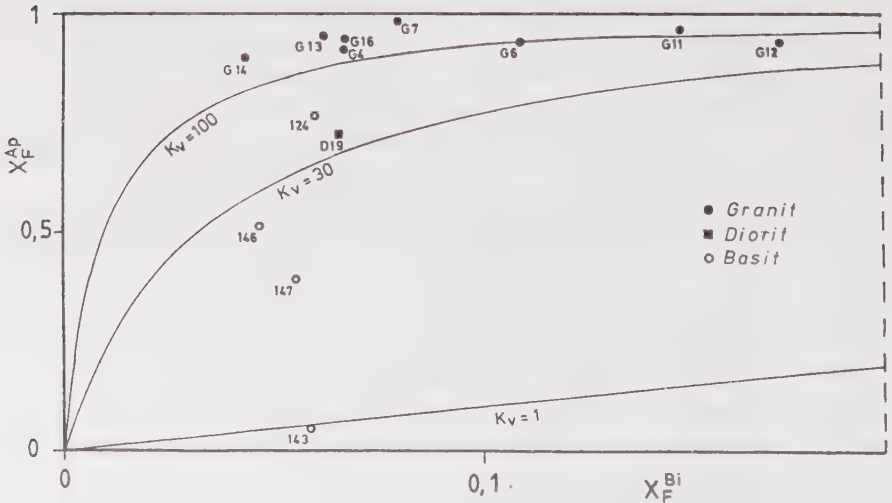


Abb. 18: Fluor-Variationsdiagramm von Apatit-Biotit (Phlogopit)-Paaren. Die eingezeichneten Kurven verschiedener Verteilungskoeffizienten folgen der Gleichung:

$$K_v = \frac{X_F^{Ap}(1 - X_F^{Bi})}{(1 - X_F^{Ap})X_F^{Bi}}$$

gramms, in welchem 3,77 bzw. 8,50 Gew.-% F^- die Endglieder reiner F-Apatite bzw. reiner F-Biotite darstellen. Die Abszisse (x_F^{Bi}) wurde relativ zur Ordinate gestreckt, um der allgemein niedrigeren F-Komponente der Biotite Rechnung zu tragen. Entlang der eingezeichneten Verteilungskoeffizienten (K_v) nimmt die F-Aktivität nach rechts oben zu. Durch die Eintragung der F-Werte in das Variationsdiagramm lassen sich jetzt die F-Aktivitäten der verschiedenen granitischen Magmen deutlich unterscheiden. Rein qualitativ läßt sich ein Anstieg vom Ödwieser Granit (G14 + G13) über Schrädinger Granit (G16) und Hauzenberger Granit II (G6) zum Falkenberger (G11) und Flossenbürger Granit (G12) erkennen, welcher den verschiedenen Aziditätsindizes, ~ 17 ; 23; 27,1; 27,0 und 27,9 respektive, der Gesteine entspricht.

Die begrenzte Fähigkeit der Apatite, auf hohe F-Aktivitäten durch entsprechenden Einbau des Fluoridions empfindlich zu reagieren, kann zunächst auf kristallchemische Ursachen zurückgeführt werden: Die Apatite der Granite sind nahezu stöchiometrisch reine F-Apatite (90 - 99 Mol %), so daß ein entsprechender Anstieg des F-Angebots nicht mehr wiedergegeben werden kann. F-Einbau in Apatiten, über das stöchiometrisch mögliche hinaus, kann nur bei gleichzeitigem CO_3^{2-} -Einbau in das Kristallgitter erfolgen (siehe Kapitel 6.1.2.). Ein entsprechendes CO_2 -Angebot scheint bei der Bildung im granitischen Magma nicht vorhanden gewesen zu sein. WYLLIE (1979) weist zudem auf die geringe Löslichkeit von CO_2 in granitischen Schmelzen hin. Demgegenüber sind die einwertigen Anionenplätze der untersuchten Biotite überwiegend von Hydroxylionen besetzt (85 - 95 Mol %), so daß bei erhöhtem F-Angebot noch Möglichkeiten zur F-Substitution bestehen.

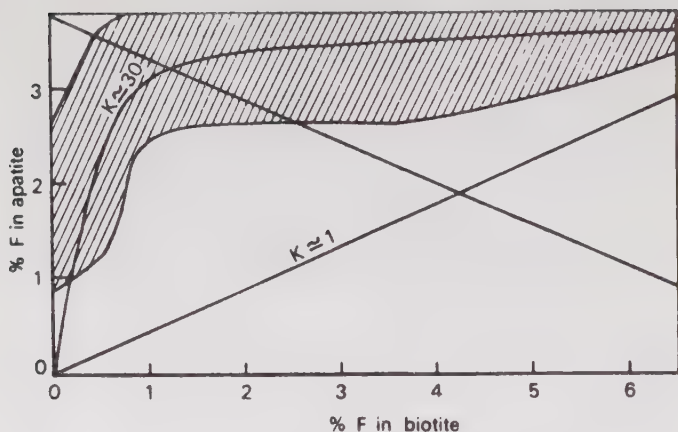


Abb. 19: Fluor-Verteilungsdiagramm von Apatit-Biotit-Paaren nach einer Literaturkompilation von BLATTNER (1980a)

Nach BLATTNER (1980b) ist bei niedriger F^- -Aktivität die F^- -Komponente des Apatits gegenüber der des Biotits der sensitivere Anzeiger. Dies verdeutlichen weitere F-Daten von Apatit-Biotit (Phlogopit)-Paaren aus verschiedenen Gesteinen (Abb. 18): Die Proben D19, 146, 147 und 143 zeigen in dieser Reihenfolge eine deutliche Abnahme der F-Aktivitäten, die bei nahezu gleichbleibendem F-Gehalt der Biotite ausschließlich auf die stark variierenden F-Gehalte der Apatite zurückzuführen ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit den petrologischen Gegebenheiten: Die Abnahme der F-Aktivität hängt mit dem chemischen Charakter, mit der zunehmenden Basizität dieser Gesteine zusammen (nähere Beschreibung der Proben 124, 146, 147 und 143 in Tabelle 42). Die Verteilung der Probenpunkte der Abbildung 18 ist in guter Übereinstimmung mit der F-Verteilung in Apatit-Biotit-Paaren von BLATTNER (1980a) (Abb. 19). Jedoch sollte nach BLATTNER die Anordnung der Punkte um eine Verteilungskurve ($K_v \sim 30$) nicht nur auf das F-Angebot, sondern auch auf das thermodynamische Ver-

halten der F^- - und OH^- -Ionen in koexistierenden Hydroxylmineralen zurückzuführen sein.

5.2.7. Das Apatit-Biotit-Geothermometer - thermodynamische Betrachtung von Hydroxylmineralpaaren

Die Koexistenz zweier Mineralphasen mit lückenloser F-OH-Mischbarkeit ist die theoretische Basis für ein Geothermometermodell. Das Modell beruht auf Austauschreaktionen zwischen Mineral- und Gasphase (z.B.: $Ap_{OH} + HF \rightleftharpoons Ap_F + H_2O$) sowie zwischen Mineralphasen ($Ap_{OH} + Bi_F \rightleftharpoons Ap_F + Bi_{OH}$).

Die thermodynamische Anwendbarkeit von Halogen- und Hydroxylverteilungen in Apatit-Biotit(Phlogopit)-Paaren wurde erstmals von STORMER & CARMICHAEL (1971) überprüft. Der Gehalt an OH^- und F^- in koexistierenden Apatiten und Biotiten ist demnach temperaturabhängig. Unter der Voraussetzung, daß Aktivitätskoeffizienten in etwa den molaren Anteilen in den Mineralphasen entsprechen, können die Verteilungskoeffizienten (K_v) als Gleichgewichtskonstanten (K) angesehen werden. Die Festlegung der Temperatur basiert auf Daten der freien Energie einfacher Fluoride und Hydroxide.

Bei der Anwendung auf natürlich gebildete Apatit-Biotit-Paare kommen STORMER & CARMICHAEL bei Analyse vulkanischer Gesteine (Dazit, Trachyte) auf viel zu niedrige Kristallisationstemperaturen ($\leq 300^\circ C$). Mit der Berücksichtigung neuerer thermodynamischer Daten sowie der Fe-Komponente in Biotit, errechnet LUDINGTON (1978) höhere, realistischere Bildungstemperaturen. Unter der Voraussetzung $X_{ApF} + X_{ApOH} = 1$ und $X_{BiF} + X_{BiOH} = 1$ im binären System kann die vereinfachte Beziehung der Abbildung 18 als Geothermometermodell benützt werden. Die eingezeichneten Kurven

verschiedener Verteilungskoeffizienten (K_v) stellen nach obigen Bedingungen Isothermen dar. Mit Zunahme der Werte von K_v nehmen die Temperaturen ab. Nach LUDINGTON (1978) betragen die Temperaturen für $K_v = 100$ etwa 500°C, für $K_v = 30$ etwa 750°C. Die Diagonale, $K_v = 1$, führt schließlich zu unendlich hohen Temperaturen (KRETZ, 1961).

Eine Überprüfung der Bildungstemperaturen granitischer Apatit-Biotit-Paare aufgrund der Graphik in Abbildung 18 ist möglich, da diese bei vernachlässigbarer Cl-Komponente aufgrund ihrer Hydroxyl- und Fluor-Gehalte jeweils vollständige Besetzung der einwertigen Anionenplätze aufweisen.

Trotz der Verwendung neuerer Daten von LUDINGTON (1978) geben die in Abbildung 18 eingezeichneten Punkte der Granite (ausgefüllte Kreise) Temperaturen an ($\leq 500^\circ$), die als Kristallisationstemperaturen zu niedrig erscheinen. Die Temperaturbestimmung nach einem Variationsdiagramm von CHERNYSHEVA et al. (1976), in welcher der Asymmetrie der Verteilung (größere Affinität des Fluors zu Apatit gegenüber Biotit) Rechnung getragen wird, ergibt für die Apatit-Biotit-Paare der moldanubischen Granite ebenfalls unrealistisch niedrige Bildungstemperaturen ($\sim 400 \pm 50^\circ\text{C}$).

Höhere Temperaturen als für die Granite ergeben die Eintragungen des Apatit-Biotit-Paares von Diorit (D19) und einiger Mineralpaare (Apatit-Phlogopit) aus basischen bis ultrabasischen Gesteinen (in der Abb. 18 als Kreise eingezeichnet). Eine rein qualitative Betrachtung der Bildungstemperaturen ($T_{\text{Basite}} > T_{\text{Diorit}} > T_{\text{Granite}}$) ist in guter Übereinstimmung mit den petrologisch-geologischen Verhältnissen. Gleichzeitig scheint die Anordnung der Granitpunkte um einen quasiisothermalen Verteilungskoeffizienten ($K_v = 100$) thermodynamisch begründet.

STORMER & CARMICHAEL (1971) begründen die als zu niedrig kalkulierten Temperaturen mit einer Verfälschung der vorliegenden F- und OH-Konzentration der Hydroxylminerale durch postmagmatische Einflüsse; doch scheinen bei der Anwendung des Modells auf natürlich gebildete Mineralpaare grundsätzlichere Probleme die Ursache für die quantitativ zu ungenaue Temperaturbestimmung zu sein:

1. STORMER & CARMICHAEL verwendeten Mikrosondenanalysen, in denen die OH-Komponenten nicht bestimmt werden können. Sie kalkulierten daher die OH-Gehalte unter der Voraussetzung: $Ap_F + Ap_{OH} = 1$. Jedoch zeigen Apatitanalysen (Kapitel 6.1.1.), daß eine Erniedrigung der F-Komponente nicht zwingend einen Ersatz durch OH-Ionen hervorruft.
2. Deshalb sollten bei der Kalibrierung des Systems weitere Komponenten wie Cl^- oder O^{2-} berücksichtigt werden.
3. Die Bedingung für dieses Geothermometer ist eine vollkommene Mischbarkeit der F^- - und OH^- -Komponente in Apatiten. Weitere Apatitanalysen (Kapitel 6.1.) zeigen, daß diese Voraussetzung in natürlich gebildeten Apatiten nicht gegeben sein muß.
4. Vielfach sind durch Mikrosondenanalysen (JAKOBS & PARRY, 1973; ROEGGE et al., 1974) von Korn zu Korn infolge von Zonarbau etc., Mineralteile unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestimmt worden. Solche Ergebnisse weisen auf die Bildung von lokalen Gleichgewichten hin, die eine Temperaturkalkulation erschweren.
5. STORMER & CARMICHAEL berechnen das Modell aufgrund von Fest-Fest- bzw. Fest-Gas-Reaktionen, die jedoch bei der Kristallisation aus der Schmelze eine untergeordnete Rolle spielen. Zudem ist der angenommene Verteilungskoeffizient Schmelze/Mineralphase oder Gasphase/Mineralphase = 1 nicht gesichert.

5.2.8. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Die F-, Cl- und H₂O-Gehalte von **magmatischen Gesteinen** Nordostbayerns sind nicht mit dem SiO₂-Gehalt korreliert. Ebenso wenig lassen sich durch Konzentrationsbestimmungen der volatilen Elemente in Gesteinen eindeutige Hinweise auf die Genese magmatischer Gesteine ableiten.

Die untersuchten Apatite aus magmatischen Gesteinen des Moldanubikums sind durch eine ständige Vormacht der F-Komponente gegenüber der OH- und Cl-Komponente gekennzeichnet. Eine Abhängigkeit des F-Gehaltes der Apatite vom SiO₂-Gehalt der Muttergesteine wird sowohl bei einzelnen differenzierten Plutonen erkennbar als auch bei der Gesamtbetrachtung der verschiedenen genetisch nicht zusammengehörigen Intrusiva.

Im Verlaufe einer magmatischen Differentiation nehmen die OH- und Cl-Gehalte der kristallisierenden Apatite ab. Die OH⁻- und Cl⁻-Konzentrationen der Apatite deuten auf ein gleichsinniges Einbauverhalten dieser Elemente mit leichter Präferenz des Hydroxyls hin.

Experimentelle Untersuchungen mit silikatischen Schmelzen (WILLIE & TUTTLE, 1961; KOSTER VAN GROOS & WILLIE, 1968) zeigen eine bessere Löslichkeit von NaF und HF als H₂O bzw. OH⁻. Die Löslichkeit der Fluoride erhöht sich mit zunehmendem SiO₂-Gehalt der Schmelze. HCl und NaCl dagegen haben gegenüber Wasser eine erniedrigte Löslichkeit in silikatischen Schmelzen (WILLIE & TUTTLE, 1964; KOSTER VAN GROOS & WILLIE, 1969). BROWN & PECKETT (1977) betonen, daß es keine theoretischen und experimentellen Hinweise gibt, daß die feste Phase von der Schmelze unterschiedliche Konzentrationen von Chlor und Fluor einbaut. HUNTINGTON (1978) nimmt an, daß das Verhältnis $(\text{Cl/F})_{\text{Apatit}} / (\text{Cl/F})_{\text{Schmelze}}$ über den gesamten Differentiationsver-

lauf etwa 1 ist. Unter der Voraussetzung, daß die Apatite der moldanubischen Intrusionen mit der Schmelze koexistieren, spiegeln diese Apatite mit ihrem Halogenid- und Hydroxyl-Gehalt die Verhältnisse der Schmelze wider. Die Konzentrationen der volatilen Elemente in den Apatiten ($F^- > OH^- > Cl^-$) bestätigen jedenfalls die aus experimentellen Untersuchungen gewonnenen Löslichkeitsdaten dieser Elemente in silikatischen Schmelzen.

Die Diskrepanzen der Cl- und H_2O^+ -Bilanzierungen und ihre möglichen Erklärungen können als Hinweis gewertet werden, daß Chlor und Wasser eine vom Magma getrennte Entwicklung nehmen. Dies wird durch zahlreiche experimentelle Arbeiten bestätigt: BURNHAM (1967) weist eine Mischungslücke zwischen H_2O -gesättigter granitischer Schmelze und wässriger Gasphase nach. KILINC & BURNHAM (1972) zeigen eine Anreicherung des Chlors zur fluiden Phase gegenüber der silikatischen Schmelze. ANDERSON (1974) demonstriert, daß in wasserreichen basaltischen Schmelzen Chlor durch eine wässrige Phase abgeführt werden kann.

Die starke Erniedrigung der Cl-Gehalte von Apatiten der späten Kristallisationsprodukte ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden: Nach CARMICHAEL et al. (1974) geht die Entwicklung einer eigenständigen Cl^- -reichen wässrigen Phase mit einer hohen Si-Aktivität der silikatischen Schmelze einher. Dagegen lassen die F-Verteilungen der Apatite auf eine strenge Retention des Fluors im silikatischen Magma schließen. Berücksichtigt man die Ausscheidungsfolge der Apatite und die beschränkte Fähigkeit der Apatite, hohe F-Aktivitäten differenziert auszudrücken, so läßt sich eine konstante Erhöhung der F-Aktivität mit zunehmender Azidität für alle untersuchten Magmatite des Moldanubikums herleiten.

Das gleiche Einbauverhalten von Cl und OH in Apatit ist, von zwei verschiedenen Standpunkten aus betrachtet, überraschend:

1. Das OH-Angebot in silikatischen Schmelzen sollte gegenüber dem Cl-Angebot sehr viel höher sein, als es die Konzentrationsverhältnisse der Apatite (Abb. 17) zum Ausdruck bringen. Nach BURNHAM (1967) hat eine Schmelze mit granitischer Zusammensetzung eine Sättigungsgrenze von 20 Gew.-%, wobei das gelöste "Wasser" in dissoziierter Form ($H_2O + O^{2-} \rightarrow 2(OH)^-$) vorliegt (HAMILTON et al., 1964).
2. Das qualitativ gleichsinnige Einbauverhalten von Cl^- und OH^- in Apatiten (siehe auch Tab. 22) ist bezüglich ihrer Ionenradien (1,81 Å und 1,40 Å unverständlich, da zugleich der Radius von OH^- dem des F^- (1,36 Å) ähnlicher ist.

Tatsächlich dürfte jedoch der Einbau der einwertigen Anionen in das Apatitgitter noch von einer weiteren Gesetzmäßigkeit abhängen: Aufgrund der Daten von STORMER & CARMICHAEL (1971) ergibt sich eine strenge Affinität des F^- zum Ca^{2+} verglichen mit dem Hydroxyl- und dem Chlorid-Ion (im Apatitgitter sind die Fluoridplätze von 3 Ca^{2+} -Ionen umgeben). Die Tendenz zur Verbindung mit Ca^{2+} ist bei Cl^- und OH^- ähnlich stark ausgeprägt.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch aus den Daten der freien Energie der einwertigen Anionen bezogen auf die Phosphatgruppe: $G_f^0(kJmol^{-1}) = -132,3$ für Cl^- , $-157,3$ für OH^- und $-278,8$ für F^- (Werte nach VIELLARD & TARDY, 1984).

Das von STORMER & CARMICHAEL (1971) entwickelte Geothermometermodell (auf Grundlage von Einbau- und Austauschraten koexistierender hydroxylhaltiger Minerale) zeigt bei der Anwendung auf nordostbayerische Magmatite gute Übereinstimmung mit den geologischen Ver-

hältnissen. Die Absoluttemperaturen sind jedoch stets zu niedrig.

Die Konzentrationsbestimmungen der volatilen Elemente in Apatiten ermöglichen im Vergleich mit experimentellen und geologischen Befunden die Konstruktion folgender Entwicklungsgeschichte: Die aus basischen Schmelzen ausgeschiedenen Apatite bauen verhältnismäßig wenig Fluor in das Kristallgitter ein. Durch das relativ geringe F-Angebot in Si-armen Schmelzen wird Cl^- und OH^- mangels Angebot von F^- im beschränkten Maße in die freibleibenden einwertigen Anionenplätze aufgenommen. Wegen der starken Retention des Fluorids in der silikatischen Schmelze wird diese in Abhängigkeit zur Si-Aktivität F^- -reicher. Da die Bildung von F-Apatit zudem energetisch am günstigsten ist, werden zugleich Cl^- - und OH^- -Ionen bei der Apatitkristallisation zunehmend abgewiesen. Die oftmals zu beobachtende abrupte Abnahme der Cl-Komponente der Apatite einer magmatischen Abfolge wird darauf zurückgeführt, daß Cl^- -Ionen der siliziumreicheren Schmelze zunehmend entzogen werden und in eine separate wässrige Phase oder in eine NaCl-Schmelzphase gehen.

5.3. Apatite aus metamorphen Gesteinen

5.3.1. Einleitung und Stand der Forschung

"Much more detailed chemical and petrographical data are needed before the halogen content of apatites can be safely used to interpret the magmatic and **postmagmatic history** of intrusive systems" (ROEGGE et al., 1974, S. 238). Die angedeuteten Schwierigkeiten beruhen auf Unsicherheiten bezüglich der Stabilität von Apatit bei geologischen Prozessen. Die gute Löslichkeit von Apatit in saueren chemischen

Lösungen wird häufig in Verbindung mit Einflüssen erhitzter meteorischer Wässer gebracht.

Nach experimentellen Untersuchungen von BIGGAR (1967) müßte Hydroxyl-Apatit bei der Bildung unter magmatischen und metamorphen Bedingungen stabiler als Fluor-Apatit sein. Das überwiegende Auftreten von natürlichem Fluor-Apatit führt BIGGAR auf postmagmatische Umwandlung zurück. Verschiedene Autoren (PRINS, 1973; PARRY et al., 1978) nehmen an, daß hydrothermale Lösungen die Fluor-Komponente in Apatit erhöht haben. BANKS (1976) vermutet, daß Ausreißer der Fluor_{Apatit}-Differenzierungsindex Gestein-Korrelation auf Diffusion oder Kontamination von Cl, F und H_2O^+ in Apatiten zurückzuführen seien.

NASH (1976) bestimmte Fluor-Konzentrationen von Biotiten und Apatiten der Skaergaard Intrusion. Im Gegensatz zum Biotit hat Apatit keine Fluorverluste durch erhitzte meteorische Wässer erlitten. Sauerstoffisotopen-Untersuchungen zeigten zudem eine deutlichere ^{18}O -Verarmung der Plagioklase, Pyroxene und Biotite, während dies in den Apatiten nicht festgestellt werden konnte.

SMITH et al. (1981) bestimmten Halogenid-Konzentrationen in Mantelderivaten (Alkali-Basalte und Kimberlite). Kalkulationen über den Halogenid-Haushalt des Erdmantels lassen die Autoren zu dem Schluß kommen, daß Apatit ein Hauptträger von Fluor im Mantel ist.

Aus experimentellen Bestimmungen der Apatit-Löslichkeit in basischen Schmelzen folgte WATSON (1980), daß Apatit unter Erdmantelbedingungen stabil ist. LANG & WALMSLY (1983) entdeckten Apatit als Einschuß in einem natürlichen Diamanten.

Untersuchungen im Nördlinger Ries (ABADIAN, 1972) be-

wiesen die hohe Stabilität des Apatits bei der Stoßwellenmetamorphose: Die Stufe III ($\sim 500 - 600$ kbar, $\sim 900 - 1500^\circ\text{C}$) führte im Granit-Einschluß einer polymikten Brekzie zur Auflösung des Primärgefüges durch partielles Schmelzen (u.a. Blasen und Fließstrukturen im Feldspatglas), wobei Apatit lediglich randliche Aufschmelzungserscheinungen zeigte.

Nur mäßige Kenntnisse gibt es über das Verhalten des Apatits bei der Metamorphose. Nach dem Gesagten dürfte sich Apatit als eine stabile Phase erweisen. Jedoch sind die Austauschraten auf den einwertigen Anionenplätzen nicht genau bekannt. BLATTNER & BLACK (1980) untersuchten Apatite aus Granuliten, die unter Bedingungen der Amphibolitfazies überprägt worden sind. Dabei erwies sich Apatit als stabil und soll zugleich freigewordenes Chlor der destabilisierten Hornblenden aufgenommen haben. Jedoch basiert BLATTNER's Interpretation auf einem Vergleich seiner Messungen mit Literaturdaten.

Als ein wichtiger Faktor für das Verhalten von Fluor, Chlor und Hydroxyl in Apatiten während der Metamorphose könnten sich stoffliche Veränderungen in den Muttergesteinen erweisen. In der Literatur herrscht weitgehende Übereinstimmung bezüglich des Verhaltens der Halogenide und des Wassers bei der Metamorphose. Vielfach wird ein Verlust an volatilen Elementen angenommen: KORITNIG (1972) verglich Fluor-Gehalte von Sandsteinen, Grauwacken und Tonschiefern (Daten von FLEISCHER & ROBINSON, 1963) mit denen von metamorphen Gesteinen (Daten von KOKUBU, 1956). Die Häufigkeitsverteilung von Fluor in den Metamorphiten zeigte ein um den Faktor 2 erniedrigtes Maximum. KORITNIG führte dies auf ein Entweichen während der Metamorphose zurück. FYFE (1973) stellte H_2O -Gehalte von Gesteinen unterschiedlichen Metamorphosegrades zusammen. Die Konzentrationen an H_2O erniedrigten sich

mit zunehmendem Druck und Temperatur, so daß FYFE auf eine Freisetzung der fluiden Phase bei progressiver Metamorphose schloß. RÖSLER & BEUGE (1983) fanden eine deutliche Abnahme von H_2O und Chlor mit Steigerung des Metamorphosegrades von der Diagenese bis zur Granulitfazies. Die F-Konzentrationen blieben jedoch konstant.

Die Chlor-Gehalte von Hornblenden in Amphiboliten erniedrigten sich mit zunehmender Metamorphose (ENGEL & ENGEL, 1962). KORITNIG (1970) nimmt an, daß sich Chlor bei zunehmenden P-T-Bedingungen in einer fluiden Phase ansammelt und entweicht - ähnlich dem Verhalten des Chlors bei einer magmatischen Entwicklung. BOYLE (1961) fand hingegen nur sehr geringe Cl-Varianationen in Gesteinen einer progressiven Metamorphose.

5.3.2. Metamorphe Magmatite

5.3.2.1 Beschreibung der untersuchten Proben

PALITE (Proben P23 - P29)

Die sogenannten "Palite" (latinisiert für Pfahlgestein) bilden einen breiten, geschlossenen Zug südlich des Pfahls. Ähnlich wie beim Körnelgneis findet man Kalifeldspateinsprenglinge, die nach STEINER (1972) metasomatisch gebildet sind. FRENZEL (1911) beschreibt den raschen Wechsel des Stoffbestandes und der Gefügebilder, betont aber gleichzeitig die Zusammengehörigkeit des gesamten Komplexes. Die Genese der Palite konnte in einer Arbeit von CHRISTINAS (1983) geklärt werden: entsprechend des Strontiumisotopen-Anfangsverhältnisses (0,0705), sowie zirkonstatistischer Verteilungen stufte CHRISTINAS die Palite als echte granitische bis granodioritische Intrusiva ein, welche zu wesentlichen Bestandteilen aus Differentiationsprodukten des oberen Erdmantels zusammengesetzt sind. Das Intrusionsalter wurde auf 474 ± 18 Mill.J., das Mineral-Abkühlungsalter auf 310 Mill.J. datiert. Die Beobachtungen einer Blastomylonitisierung und Kalifeldspat-Metablastese (TROLL & WINTER, 1969; STEINER, 1972) sind demnach postmagmatisch in die variszische Ära zu legen.

METABASITE (Proben A35, A36, A37)

Innerhalb des Palitzuges findet man häufig Einschaltungen kleinerer basischer und ultrabasischer Linsen und Schollen. STEINER (1968) stufte sie als metamorphisierte Gabbros ein. VOULTSIDIS (1973) nimmt aufgrund geochemischer Untersuchungen tholeiitische Magmen als Ausgangsmaterial für die meisten Metabasitkörper des Vorderen Bayerischen Waldes an. Die Metamorphose zeigt sich deutlich in der Umwandlung von Pyroxen zu Hornblende (reliktische Pyroxene sind noch zu beobachten). Nach STEINER (1968) führte eine an die Anatexis sich anschließende tektonische Phase zu einer neuerlichen Temperatursteigerung, mit der eine kräftige Alkalisierung, sichtbar an den Biotitneubildungen und der Albitisierung der Plagioklase, einhergeht. Der modale Bestand setzt sich zu gleichen Anteilen aus Hornblende, Plagioklas und Biotit zusammen. Eine weitere Probe (A35) stammt von Löwmühle südlich des Hauzenberger Massivs. BERNER (1971) nennt das Gestein "Meta-Ultrabasit". Hauptbestandteil ist Hornblende (ca. 70 Vol.-%); daneben findet man Pyroxene und meist in Klinochlor umgewandelte Olivine.

METAGABBROS (Proben A 32 und A 34)

Große Areale des Gabbromassivs von Neukirchen sind während der variszischen Orogenese metamorph geprägt worden. Die Metamorphose wurde von FISCHER (1930) der unteren Amphibolitfazies zugerechnet. Auffallendster Unterschied zu den unveränderten Gabbros ist die lagige Anordnung der Hornblenden, welche sich in die Lineation der umgebenden Glimmerschiefer einordnen (SCHREYER & BLÜMEL, 1974). Der Einfluß der Metamorphose zeigt sich auch in der Umwandlung von Mineralen: Uralitisierung der Pyroxene, Saussuritisierung der Plagioklase, Serpentinester ehemaliger Olivine. Hauptbestandteile der dunkelgrünen bis schwarzen, mittelkörnigen Metagabbros sind Plagioklas (Oligoklas/Andesin), grüne Hornblende und Zoisit.

5.3.2.2. F-, Cl- und H_2O^+ -Konzentrationen der Gesteine

Durch Vergleich der Elementkonzentrationen von magmatischen Gesteinen mit den metamorphen Orthogesteinen soll der Versuch unternommen werden, mögliche Zufuhren oder Abwanderungen von volatilen Elementen, bedingt durch die Metamorphose, zu erkennen. Die F/Cl-Verhältnisse der magmatischen Gesteine sind signifikant positiv mit dem Aziditätsindex korreliert (Abb. 20) und können somit als zusätzlicher Vergleichsmaßstab

für veränderte Verhältnisse in den metamorphen Magmatiten dienen.

Die Fluor-, Chlor- und Wasser-Gehalte der metamorphen Orthogesteine zeichnen sich durch eine wesentlich größere Streubreite gegenüber den oben beschriebenen magmatischen Gesteinen aus (Tab. 23).

Die untersuchten **Palitproben** der Steinbrüche Saunstein und Frauenberg zeigen ähnliche F- und H_2O^+ -Gehalte wie die Diorite und Granodiorite des Fürstensteiner Intrusivgebietes. Die Cl-Konzentration ist im Mittelwert

Tab. 23: Vergleich der Fluor-, Chlor- und H_2O^+ -Gehalte von Magmatiten mit metamorphen Magmatiten

Probe	n	Fluor [ppm]		Chlor [ppm]		H_2O^+ [Gew-%]	
		$\bar{M}$	V	$\bar{M}$	V	$\bar{M}$	V
Granite	6	1065	755-1590	171	130-230	0,92	0,50-1,18
Diorite	3	1092	950-1270	223	150-320	1,55	1,14-1,98
Gabbros	2	280	90-465	150	110-190	0,83	0,83-0,84
Palite	7	1043	680-1380	323	170-550	0,98	0,80-1,22
Meta-gabbros	3	407	120-730	190	20-450	1,66	1,40-2,05
Meta-basite	3	2640	260-4220	498	240-720	2,80	2,12-3,69

n = Probenanzahl; $\bar{M}$ = Mittelwert, V = Variation

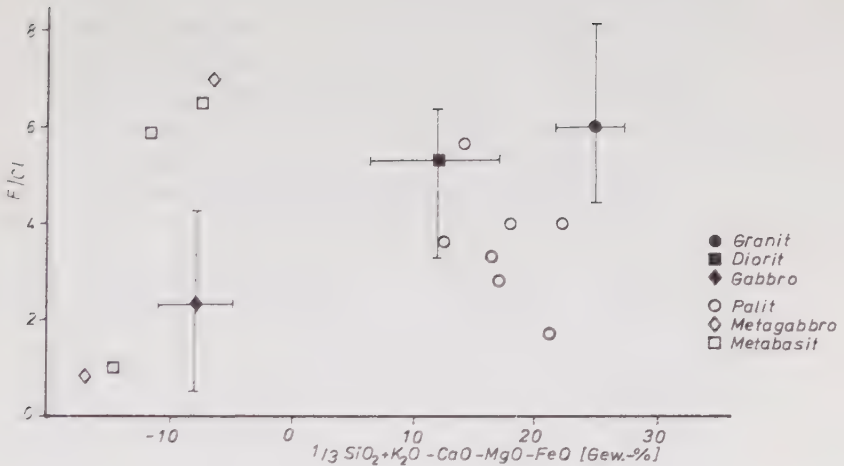


Abb. 20: F/Cl-Verhältnisse der Gesteine in Abhängigkeit von der Azidität. Die Korrelation der Einzelwerte für magmatische Gesteine mit $r = 0,66$ bei $n = 11$ ist signifikant positiv (Wahrscheinlichkeit $> 95\%$). Die magmatischen Gesteine (volle Symbole) sind durch die jeweiligen Mittelwerte repräsentiert, wobei die Balken die Streubreite der jeweiligen Gesteinsgruppen anzeigen. Zum Vergleich sind die F/Cl-Verhältnisse der metamorphen Magmatite (leere Symbole) eingetragen.

deutlich erhöht und zeigt eine große Streubreite. Dies zeigt sich auch in der Abbildung 20, in welcher die F/Cl-Verhältnisse der meisten Palitgesteine unterhalb des Variationsbandes der Magmatite liegen. Das läßt den Schluß zu, daß die letzte Metamorphose, welche eine Alkalisierung der ehemaligen granodioritischen Gesteine bewirkte, mit einer Zufuhr an Cl verbunden ist.

Die Metagabbros des Gabbroamphibolitmassivs von Neu-

kirchen zeigen gegenüber den primären Gabbros keine wesentlichen Unterschiede im Bauschemismus. Als Beispiel seien hierzu die ebenfalls niedrigen K_2O -Gehalte angeführt. Die deutlich erhöhten H_2O^+ -Gehalte der Metagabbros gegenüber den Gabbros (durchschnittlich Faktor 2) sind als Hinweise für eine Metamorphose anzusehen (vgl. SCHREYER & BLÜMEL, 1974). Die F/Cl-Verhältnisse von zwei Proben sind relativ zu ihrem Aziditätsindex erhöht. Dies könnte im Falle der Probe A33 (730 ppm F) auf eine Fluor-Zufuhr, für die Probe A34 (20 ppm Cl) jedoch auf einen Cl-Verlust zurückzuführen sein. Doch kann nicht ausgeschlossen werden, daß der steile Anstieg der F/Cl-Verhältnisse den Differentiationstrend der gabbroiden Gesteine wiedergibt. Beide Interpretationen sind unter Vorbehalt zu sehen: Nach VEJNAR ist der genetische Zusammenhang von Gabbros und Metagabbros nicht gesichert (STETTNER, freundl. pers. Mitt., 1985).

Die höchsten F- und Cl-Konzentrationen wurden in zwei **Metabasitproben** (A36 und A37) bestimmt. Die Gehalte liegen dabei sowohl für Fluor (~ 4000 ppm) als auch für Chlor (~ 600 ppm) noch deutlich über den in der Literatur angegebenen Höchstwerten für vergleichbare basische Gesteine (Tab. 18 und 19). Die Proben stammen aus dem östlich des Saldenburger Massivs gelegenen Gebiet, in welchem nach STEINER (1968) die Metabasite am stärksten verändert worden sind. Es ist anzunehmen, daß im Zuge der Alkalisierung während der letzten Metamorphose beträchtliche Mengen an Halogeniden zugeführt worden sind, welche bei der Neubildung von Hydroxylmineralen (Biotit und Hornblende) "verbraucht" wurden.

Im Unterschied zu den oben beschriebenen Metabasiten scheint der **Meta-Ultrabazit** von einer metasomatischen Veränderung verschont geblieben. Der K_2O -Gehalt der Probe von Löwmühle (A 35) ist mit 0,19 Gew.-% sehr

viel niedriger als der der beiden Metabasite (4,40 Gew.-%). Die Fluor- und Chlor-Gehalte (260 bzw. 240 ppm) sind im Rahmen der Gehalte von basischen Ergußgesteinen (Tab. 18 und 19). Das F/Cl-Verhältnis von 1,1 bei einem AI von -14,4 entspricht dem basischer Gesteine (Abb. 20). Der hohe H_2O^+ -Gehalt (3,69 Gew.-%) kann jedoch, neben dem hohen primären Hornblendegehalt (BERNER, 1971; VOULTSIDIS, 1973), auf Hydratation (Bildung von Klinochlor) zurückgeführt werden.

5.3.2.3. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite

Zunächst sollen nochmals Apatitproben, die bereits im Kapitel 5.2.5. besprochen wurden, unter dem Gesichtspunkt postmagmatischer Einflüsse überprüft werden:

Im Steinbruch Laschinger durchschlagen ein dünnmächtiger **Granit** (Probe G9) und ein Diorit die Perlgneise (Probe Gn45). Alle Gesteinstypen sind gleichermaßen blastomylonitisch verformt. Die Überprägung wird als syn- bis postintrusiv gesehen (DÜRR, 1967).

Rb/Sr-Isotopen-Kleinbereichsmessungen (KÖHLER, freundl. pers. Mitt., 1984) ergeben für alle 3 Gesteine definierte Isochronen mit einem innerhalb der Fehler gemeinsamen Alter von ca. 318 Mill.J. Daraus schließt KÖHLER, daß

1. eine Homogenisierung im Kleinbereich, d.h. über die Mineralkorngrenzen, stattfand, die
2. durch den Vorgang der Blastomylonitisierung hervorgerufen wurde und
3. kein Sr-Austausch über den Kontaktbereich hinweg erfolgte.

Die Fluor- und Chlor-Gehalte der untersuchten Apatitprobe G9 liegen innerhalb der Streubreite der Apatite aus Graniten (Tab. 22). Zudem läßt sich der Apatit

bezüglich der Fluor-Konzentration gut in das $F_{Ap}/AI_{Gestein}$ -Variationsdiagramm (Abb. 16) einordnen. Demgegenüber liegt der Fluor-Gehalt des Apatits aus dem den Ganggranit (G9) umgebenden Gneis deut-

Tab. 24: Vergleich der Fluor- und Chlor-Gehalte von Apatiten

Probe	F [Gew.-%]	Cl [ppm]
Ganggranit (G9)	3,48	220
Perlgneis (Gn45)	3,06	210

lich darunter (Tab. 24) und unterscheidet sich nicht wesentlich von Konzentrationen, wie sie häufig in Apatiten von Perlgneisen zu finden sind (Tab. 28, S. 110).

Die Gesteine des **Flossenbürger- und Falkenberger-Granits** zeigen deutliche Erscheinungen einer Autometasomatose: Auflösung von Quarz und Verdrängung von Muskovit (STRUNZ & MÜCKE, 1975) sowie häufige Bildung von Flußspat (BAUBERGER, frendl. mündl. Mitt., 1984). Die Fluor-Gehalte von Apatiten (Probe G11 und G12) dieser Granite zeigen keine Abweichungen gegenüber anderen granitischen Apatiten (Tab. 22). Der geringe bzw. nicht mehr nachweisbare Cl-Gehalt dieser Apatite kann auf das spezielle Verhalten von Chlor im späten Stadium der Kristallisation zurückgeführt werden (s.S. 78).

In Tabelle 25 sind die Analysendaten von Apatiten aus **metamorphen Orthogesteinen** gemäß ihrer genetischen Zusammengehörigkeit zusammengestellt. Die F/Cl- und F/OH-Verhältnisse sind immer $\gg 1$ und zeigen steigende Tendenz mit Zunahme des AI der Muttergesteine. Ein Vergleich der Apatite aus metamorphen Gesteinen mit Apatiten aus Magmatiten im $F_{Ap}/AI_{Gestein}$ -Varia-

tionsdiagramm (Abb. 21) zeigt relativ gute Übereinstimmung.

Apatite aus Metabasiten

Im Variationsdiagramm der Abbildung 21 erscheinen zwei F-Komponenten von Apatit relativ erhöht gegenüber dem Aziditätsindex ihrer Muttergesteine. Doch ist ein unmittelbarer Vergleich dieser Proben mit den restlichen Gesteinstypen problematisch, da die Metabasite als ehemalige Ergußsteine primäre Apatite führen und damit ihre Halogenidgehalte ererbt haben können: LUHR & CARMICHAEL (1981) bestimmten 2,86 bis 3,02 Gew.-% F in Apatiten eines basaltischen Ganges. Die untersuchten Apatite aus Metabasiten Nordostbayerns haben F-Gehalte von 2,8 Gew.-%.

Tab. 25: Halogenid- und Hydroxyl-Gehalte von Apatiten aus metamorphen Magmatiten des Mol-
danubikums

Probe	F [Gew.-%]	Cl [ppm]	OH [ppm]	F/Cl	F/OH	AI
Metagabbros						
A 33	2,82	90	3700	313 ↑	8 ↑	-6,4 ↑
A 32	1,74	2220	3700	8 ↑	5 ↑	-16,8 ↑
Palite						
Frauenberg						
P 28	3,35	100	n.b.	335 ↑		22,3 ↑
P 27	2,95	350	n.b.	84 ↑		14,3 ↑
Saunstein						
P 24	3,05	1700	n.b.	18 ↑		21,3 ↑
P 25	3,01	1450	1800	21 ↑	17 ↑	18,0 ↑
P 26	3,05	1300	1800	23 ↑	17 ↑	17,2 ↑
P 29	3,05	1420	2400	22 ↑	13 ↑	16,5 ↑
P 23	2,97	2580	n.b.	12 ↑		11,5 ↑
Metabasite						
A 36	2,81	530	2300	53	12	-7,3
A 37	2,77	1100	2300	25	12	-11,7
A 35	1,15	3020	2400	4	5	-14,4

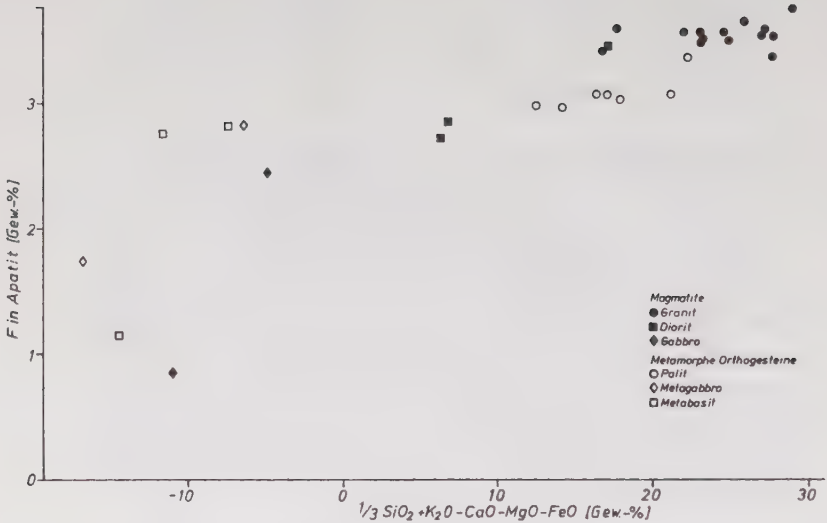


Abb. 21: Abhängigkeit der F-Gehalte der Apatite von der Azidität der Gesteine. Vergleich von Apatiten aus Magmatiten und Apatiten aus metamorphisierten Orthogesteinen.

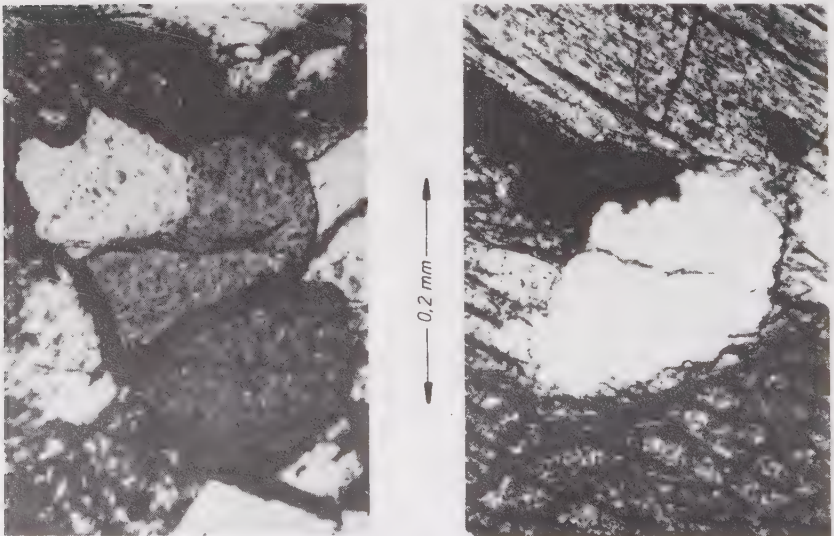


Abb. 22a-b: Bild links: Nicht rekristallisierte Apatit-individuen eines Metabasits (Probe A35) - mit Analysator
Bild rechts: Unverheilte Spaltrisse im Apatit eines Metagabbros (Probe A33) - ohne Analysator

Die modalen Apatitgehalte und damit auch die P_2O_5 -Gehalte sind bemerkenswert hoch. TROLL (1966) schließt eine Bildung der Apatite durch Zufuhr von Phosphor mit der Alkalisierung grundsätzlich nicht aus. VOULSIDIS (1973) beschreibt hohe P_2O_5 -Gehalte in Metabasiten mit besonders intensiver Alkalisierung, fand aber keine direkte Abhängigkeit. Nach STEINER (1972) sind die hohen Phosphorgehalte bereits primär angelegt. Seiner Meinung nach sind während der Anatexis die vorhandenen mikrolitischen Apatitnadelchen reaktiviert und umgelagert worden. GREEN & WATSON (1982) zeigen in experimentellen Untersuchungen, daß basische Schmelzen sehr hohe Phosphatanteile lösen können, bevor die Sättigungsgrenze erreicht ist. Andererseits können silikatreiche Schmelzen der Zusammensetzung von Leukosomen anatektischer Bildung lediglich 0,14 Gew.-% P_2O_5 auflösen (WATSON & CAPOBIANCO, 1981). Zur vollständigen Auflösung von derart hohen Apatitmengen (~ 7 Gew.-%), wie sie in den Metabasiten zu finden sind, bedürfte es bei entsprechendem SiO_2 -Gehalt Temperaturen von $\sim 1100^\circ C$ (bei 7,5 kb). WATSON & CAPOBIANCO folgern daraus, daß Apatit bei partiellem Schmelzen der Kruste im Residuum bleibt.

Gegen die Auffassung von STEINER sprechen auch die geringen Besetzungsdichten auf den einwertigen Anionenplätzen (~ 75 %) der Apatite: Bei einer möglichen Umkristallisation der Apatite müßte sich vielmehr ein reiner Fluor-Apatit (vgl. Kap. 7.1., S. 150) gebildet haben. Zudem zeigen die Apatite keine Einschlüsse reliktsicher oder neugebildeter Minerale (Abb. 22a).

Apatite von Metagabbros

Die OH-Konzentrationen der Apatite aus metamorph überprägten Gabbros liegen im Bereich der Apatite aus unveränderten gabbroiden Gesteinen (vgl. Tab. 25 und 22a). Cl-Gehalte der Apatite zeigen in Abhängigkeit von

der Azidität der Wirtsgesteine einen Trend, wie er für Apatite aus magmatisch differenzierten Gesteinen typisch ist (Abb. 23). Dies gilt ebenfalls für die F-Gehalte der Apatite (Abb. 21). Wenn die darstellenden Punkte nicht exakt auf einer Linie liegen, so mag dies auf die Komplexität der Schweredifferentiation zurückzuführen sein. Gegen eine Neubildung der Apatite während der letzten Metamorphose sprechen auch die häufig zu beobachtenden unverheilten Spaltrisse (Abb. 22b).

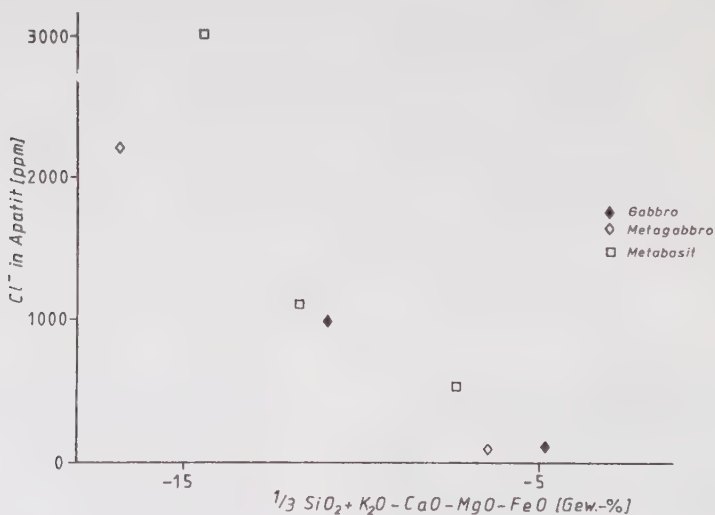


Abb. 23: Cl_{Ap} - $Al_{Gestein}$ -Variationsdiagramm von Gabbros und Metagabbros (Rautensignatur). Zum Vergleich sind die Cl-Gehalte von Apatiten aus Metabasiten eingezeichnet (leere Kästchen).

Apatite von Paliten

Die relativ geringe Schwankung der F/Cl-Verhältnisse (maximal um den Faktor 2) der Apatite des Vorkommens Saunstein kann in Analogie zu den Apatiten aus Magmatiten auf die geringe Variation des Chemismus des ehemaligen

granodioritschen Magmas zurückgeführt werden. Diese Palite enthalten etwa $64 \pm 1,5$ Gew.-% SiO_2 . Demgegenüber steigen die F/Cl-Verhältnisse der Apatite der Lokalität Frauenberg stark an (Tab. 25). Ob Fluor und Chlor während der Metamorphose zugeführt wurde oder verloren ging, wurde überprüft und ist zu verneinen, denn Apatite mit den höchsten F-Gehalten stammen aus Gesteinen mit den niedrigsten Fluor-Konzentrationen und umgekehrt. Ebenso wenig konnte ein Zusammenhang zwischen den Chlor-Konzentrationen der Muttergesteine und denen der Apatite nachgewiesen werden. Mit der Erhöhung des SiO_2 -Gehalts im Gestein auf 67,8 Gew.-% erhöht sich auch der F-Gehalt des entsprechenden Apatits signifikant (Probe P28). In Abbildung 24 wurde zur Kennzeichnung des Chemismus der Muttergesteine auf den Aziditätsindex verzichtet, da damit eine mögliche Alkalizufuhr während der Metamorphose mit eingehen würde. Die Rb/Sr-Verhältnisse der Gesteine der Lokalität Frauenberg sind gegenüber denen des Steinbruches Saunstein deutlich erhöht (Werte aus CHRISTINAS, 1983) und deuten somit auf einen möglichen Differentiationsverlauf hin. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse in Kleinbereichen der Palite und von Calcit aus Klüften lassen keine externe Rb-Zufuhr erkennen (CHRISTINAS, 1983). In Analogie zum Einbauverhalten von Chlor in magmatisch gebildeten Apatiten können die niedrigen Cl-Werte der Apatite als ein Hinweis gewertet werden, daß in der Lokalität Frauenberg ein relativ höheres Niveau der Intrusion als in der Lokalität Saunstein aufgeschlossen ist (siehe auch Abb. 25).

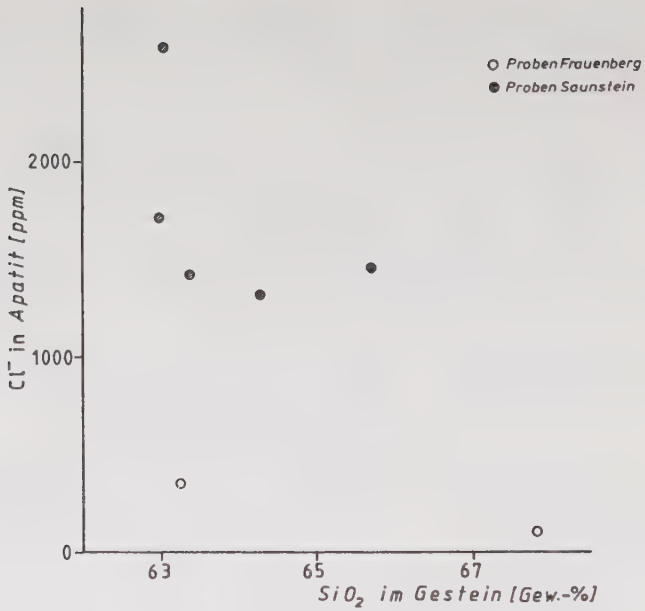


Abb. 24: $\text{Cl}_{\text{Ap}}/\text{SiO}_2$ -Gestein-Variationsdiagramm der Palite

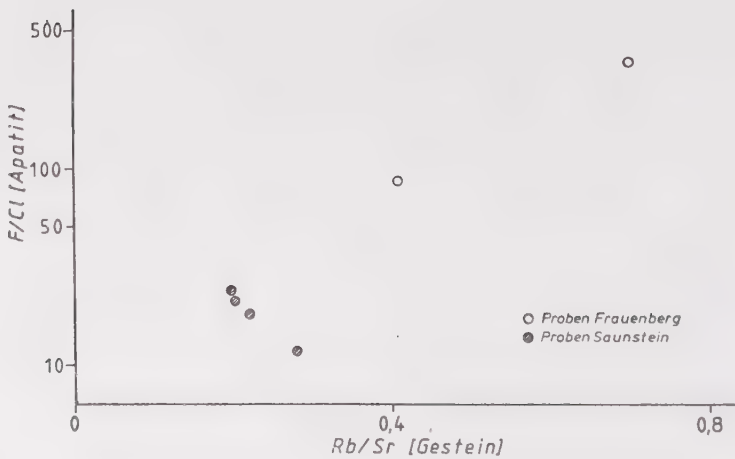


Abb. 25: Variation der F/Cl-Verhältnisse in Apatiten mit den Rb/Sr-Verhältnissen der Gesteine von Paliten

5.3.3. Regionalmetamorphe Sedimentgesteine

5.3.3.1. Beschreibung der untersuchten Proben

Die Glimmerschiefer sind auf bayerischem Gebiet auf ein kleines Gebiet südöstlich des Intrusivgebietes von Neukirchen b. Hl. Blut begrenzt (Abb. 13). BLÜMEL (1970) weist anhand von Mineralparagenesen eine Zunahme der Regionalmetamorphose von Norden nach Süden nach. Die Steigerung wird durch vier Isograden (Andalusit-Muskovit-, Sillimanit-Muskovit-, Sillimanit-Kalifeldspat- und Cordierit-Kalifeldspat-Isograde) belegt.

Der **Phyllitische Glimmerschiefer** (S38) von Rittsteig zeigt die niedrigste Metamorphose innerhalb der Zonenfolge nördlich der Rundinger Scherzone. SCHREYER & BLÜMEL (1974) geben eine minimale Temperatur von 500°C für die primären Ton-Grauwacken-Gesteine an.

Südlich schließen sich **Andalusit-Granat-Glimmerschiefer** (S39) an. Lithologisch sind sie als ehemalige Tonschiefer-Sandstein-Assoziationen zu klassifizieren, für welche Metamorphosetemperaturen zwischen 570 und 600°C angenommen werden (SCHREYER & BLÜMEL, 1974).

Die höchste Stufe der Metamorphose stellen die anatektischen **Cordierit-Gneise** (Gn41 und Gn42) dar. BLÜMEL (1972) gibt für die ehemaligen Metapelite eine Anatexistemperatur von maximal 680°C (bei 4 kb) an. Untergeordnet sind psammitische Einschaltungen in den früheren Peliten anzutreffen; heute liegen sie als **Metatexite** (Gn43) vor. Schollen von **Disthen-Gneis** (Gn40) finden sich im Gabbroamphibolith von Neukirchen. Die untersuchte Probe hat blastomylonitisches Gefüge und zeigt keine Anzeichen kontaktmetamorpher Einwirkung. FISCHER (1930) sieht sie als hochgepreßte Teile der Unterlage des intrudierten Gabbros an.

Südlich des Bayerischen Pfahls, zwischen Regensburger Wald und Saldenburg-Fürstensteiner-Massiv, ist das Verbreitungsgebiet der **Perlgneise** (Gn44, Gn45 und Gn50). Sie werden als Derivate der nördlich vorkommenden Cordierit-Gneise angesehen (SCHREYER, 1967; LIST, 1967). Der Name "Perlgneis" (GÜMBEL, 1868) gründet sich auf das Auftreten von rundlichen Plagioklasblasten. Gelegentlich treten in ihnen reliktsche Schollen von **Cordierit-Gneisen** (Gn48 und Gn49) auf. Eine zusätzliche, lokal begrenzte Steigerung der Temperatur führte zur Teilaufschmelzung der vorliegenden Gneise und somit zur Bildung von **Diatexiten**. Die untersuchte Probe (Gn 47) stammt aus dem Regens-

burger Wald. Die Körnelgneise stellen ein Übergangsgestein von Perlgnaisen zum Kristallgranit I dar. FISCHER (1968) hält sie für Anatexite "einer noch nicht ganz vollzogenen Granitisierung". Gleichzeitig schließt FISCHER die Möglichkeit einer Kalizufuhr aus dem Kristallgranit I nicht aus. Die Probe Gn46 stammt aus einer "Gneisinsel" des Kristallgranit I (Abb. 11).

5.3.3.2 F-, Cl- und H_2O^+ -Gehalte der metamorphen Gesteine

Die F-Gehalte der untersuchten Glimmerschiefer und Gneise des Moldanubikums variieren von 320 bis 1100 ppm. Die Konzentrationen der einzelnen Gneistypen liegen innerhalb des Bereiches, den FARZANEH (1979) in den verschiedenen Gneisen des Bayerischen Waldes bestimmt hat (Tab. 26).

Vergleicht man die F-Gehalte der Metamorphite mit denen von Sedimenten (FLEISCHER & ROBINSON, 1963), so ist für die Gesteine des Moldanubikums infolge der Metamorphose keine Erniedrigung festzustellen. FARZANEH (1979) kann ebenso wie SCHULZE (1974) in Paragneisen des Erzgebirges keine Metamorphosewirkung hinsichtlich der F-Häufigkeit feststellen. Nach KORZHINSKY (1955) zeigt Fluor in folgender Reihung der Elemente H_2O , CO_2 , Cl und K_2O das immobilste Verhalten.

Die signifikant negative Korrelation der F/SiO₂-Variation ($r = -0,86$, $n = 9$, Wahrscheinlichkeit $>99\%$). unterstreicht folgende Annahme: In den ehemals pelitreicheren Sedimenten können, durch die Anwesenheit von Illit und Muskovit u.a., größere Mengen an Fluor als in den quarzreicheren Ablagerungen aufgenommen und gebunden werden. Die bei der Metamorphose gebildeten Hydroxylminerale (z.B. Biotit) bauen dabei das vorhandene Fluor in ihr Gitter ein, wobei gleichzeitig deren Stabilität erhöht wird. Die auf den Einbau in Biotit zurückzuführenden TiO₂-Gehalte der Gesteine

Tab. 26: Fluor-Gehalte in Sedimenten und Metamorphiten

Gestein	F l u o r g e h a l t [ppm]			
Sandstein und Grauwacken	180 ¹	290 ²	450 ³	270 ⁴
Schiefer	800 ¹	290 ²	500-570 ³	740 ⁴ 600-770 ⁷
Cordierit-Sillimanit-Gneis	230-4200(740) ⁵		478 ⁶	1100 ⁷
Perlgneis	440-1520(770) ⁵		723 ⁶	630-700 ⁷
Diatexit	290-1940(800) ⁵			710 ⁷
Körnelgneis	370-1800(1213) ⁵			440 ⁷

¹FLEISCHER & ROBINSON (1963); ²KOKUBU (1956); ³KORITNIG (1951); ⁴TUREKIAN & WEDEPOHL (1961); ⁵FARZANEH (1979); ⁶SCHULZ (1982); ⁷diese Arbeit

Tab. 27: Chlorgehalte metamorpher Gesteine

Gestein	C h l o r g e h a l t [ppm]			
Phyllite, Glimmerschiefer	70-80 ¹	120 ²	7-900(354) ⁴	<20 ⁵
Gneis			140-1000(207) ⁴	110-250 ⁵
Migmatit	145 ²			60-120 ⁵
Amphibolit	300-400 ³		100-400(300) ⁴	110-450 ⁵

¹KURODA & SANDELL (1953); ²GREENLAND & LOVERING (1963); ³BUDDINGTON & LEONARD (1962); ⁴JOHNS & HUANG (1967); ⁵diese Arbeit

korrelieren signifikant positiv mit den F-Gehalten ($r = 0,8$; $n = 9$; Wahrscheinlichkeit $> 99 \%$).

Die Cl-Gehalte der Metamorphite sind niedriger als die F-Gehalte und liegen im Bereich der in der Literatur bekannten Werte (Tab. 27). In den Glimmerschiefern (S38 und S39) liegen die Chlor-Gehalte unter der Nachweisgrenze von 20 ppm. Beide Proben zeigen aufgrund von Verwitterung hohe H_2O -Gehalte und erhöhte Fe^{3+}/Fe^{2+} -Verhältnisse.

Es ist daher nicht auszuschließen, daß Chlor durch postmetamorphe Lösungen abgeführt worden ist. Andererseits kann Chlor bereits während der Diagenese verloren gegangen sein: JOHNS & HUANG (1967) wiesen in marinen Tonsteinen eine Cl-Auslaugung durch Grundwasser nach.

5.3.3.3. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite

Der durchschnittliche F-Gehalt von Apatiten aus Glimmerschiefern und Gneisen ist 3,14 Gew.-% und liegt damit unter dem durchschnittlichen F-Gehalt (3,52 Gew.-%) von Apatiten aus Graniten. In Abbildung 26 sind die Variationsbreiten der F-Konzentrationen der beiden Populationen dargestellt. Während die magmatisch gebildeten Apatite aus Graniten eine geringe Schwankungsbreite mit einem deutlichen Maximum zeigen, streuen die Apatite aus metamorphen Gesteinen über einen relativ großen Bereich. Die F-, OH- und Cl-Gehalte der Apatite sind nicht mit denen der Muttergesteine korreliert. Die Variation der Halogenide und des Hydroxyls in den Apatiten ist unabhängig vom Metamorphosegrad bzw. dem Grad der Aufschmelzung der Muttergesteine (Tab. 28).

Die Proben Gn46 (Körnelgneis) und Gn47 (Diatexit) stammen aus der unmittelbaren Umgebung der postmetamorphen Intrusion des Kristallgranits (Abb. 11). PROPACH (1977) sieht in den Körnelgneisen des Regensburger Waldes ein Übergangsgestein zum palingenen Kristallgranit I. Dagegen zeigen isotopen-geochemische Untersuchungen von KÖHLER & MÜLLER-SOHNIOUS (1981), daß die Körnelgneisbildung durch Stoffzufuhr des intrudierten Kristallgranits I entstanden ist. Als gesichert gilt, daß der Körnelgneis durch metasomatische Stoffzufuhr, verbunden mit intensiver Kalifeldspat-Metablastese, aus den vorliegenden Paragneisanatexiten hervorgegangen ist. Nach FARZANEH (1979) sind in den Diatexiten die Fluorkonzentrationen, verglichen mit denen der Paragneise geringfügig, in den Körnelgneisen jedoch stark erhöht. Die F-Gehalte der Apatite des Körnelgneises und des Diatexits liegen mit 2,86 bzw. 3,02 Gew.-% im Bereich der Apatite aus den Paragneisen des Moldanubikums. Zugleich sind die F-Gehalte der Apatite aus den benachbarten Kristallgraniten (3,45 - 3,55 Gew.-%) signifikant höher. Es muß daher gefolgert werden, daß trotz der intensiven Metasomatose der Körnelgneise

Tab. 28: Fluor-, Chlor- und Hydroxyl-Gehalte von Apatiten aus Metamorphiten des Moldanubikums

Probe	F [Gew.-%]	Cl [ppm]	OH [ppm]
<u>Nördlich des Pfahls</u>			
Phyllitischer Glimmer- schiefer S 38	3,19	<30	1800
Andalusit-Glimmer- Schiefer S 39	3,28	<30	1300
Metatexit Gn 43	3,41	30	1600
Cordierit-Gneis Gn 42	3,06	100	4000
Disthen-Gneis Gn 40	2,85	110	n.b.
<u>Südlich des Pfahls</u>			
Cordierit-Gneis Gn 48	3,43	170	1800
Cordierit-Gneis Gn 49	3,22	2300	2300
Perlgneis Gn 50	3,25	500	2700
Perlgneis Gn 44	3,02	1050	1900
Perlgneis Gn 45	3,06	210	n.b.
Diatexit Gn 47	3,02	970	2700
Körnelgneis Gn 46	2,86	1800	n.b.

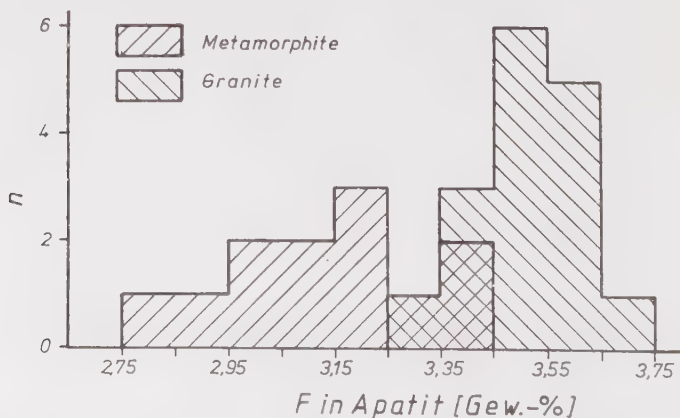


Abb. 26: Häufigkeitsverteilung der Fluor-Gehalte von Apatiten aus Metamorphiten und Graniten des Moldanubikums.

die F-Komponenten der Apatite nicht wesentlich verändert worden sind.

Größere Schwankungen der F-Gehalte der Apatite (3,06 - 3,43 Gew.-%) zeigen die Cordierit-Gneise, wiewohl diese Gesteine während der kaledonischen Anatexis und der variszischen Metamorphose gleichen Bedingungen ausgesetzt waren. Dieser Sachverhalt unterstützt obige Annahme, daß die F(OH, Cl)-Gehalte von Apatiten durch die Metamorphose bzw. Anatexis nicht vereinheitlicht, d.h. nicht verändert wurden. Es stellt sich somit die Frage, wie die Schwankungen in den Apatiten der prämetamorphen Gesteine zu erklären sind.

Ein "Überleben" klastischer Apatite während der Sedimentation scheint gesichert. DREESBACH (freundl. mündl. Mitt., 1984) findet in glazialen Sedimenten Anreicherungen von abgerollten Apatiten. BADER (1961, 1963) stuft neben den Zirkonen die Apatite der Paragneise von Neunburg vorm Wald als die einzigen Überreste des sedimentären Detritus der ehemaligen tonig mergeligen Ablagerungen ein. Abgerundete Apatit-Körner können ebenfalls in den hier untersuchten Paragesteinen beobachtet werden (Abb. 27a)

PETTIJOHN (1963) führt den Phosphorgehalt in Psammiten überwiegend auf biogene Phosphatablagerungen (gegenüber detritischen Apatit) zurück. SERDJUCHENKO (1956) nimmt an, daß Apatite der kristallinen Schiefer metamorphisierte, syngenetische Ablagerungen von Phosphoriten sind. Die chemischen Analysen von Phosphoriten (MC CONNELL, 1957; MANHEIM & GULBRANDSEN, 1979) lassen auf Karbonat-Fluor-Apatit (Francolith) und Karbonat-Hydroxyl-Apatit (Dahllit) mit stöchiometrischer Überbesetzung von Fluor bzw. Hydroxyl schließen. Während der Katagenese verlieren die Phosphorite in zunehmendem Maße Karbonat und Hydroxyl (Fluor); dieser Verlust geht mit der Perfektionierung der Kristallgitterstruktur und mit der Verringerung der Löslichkeit der Apatite einher (ZANIN et al., 1979). Dünnschliffbeobachtungen (Abb. 27b) der untersuchten metamorphen

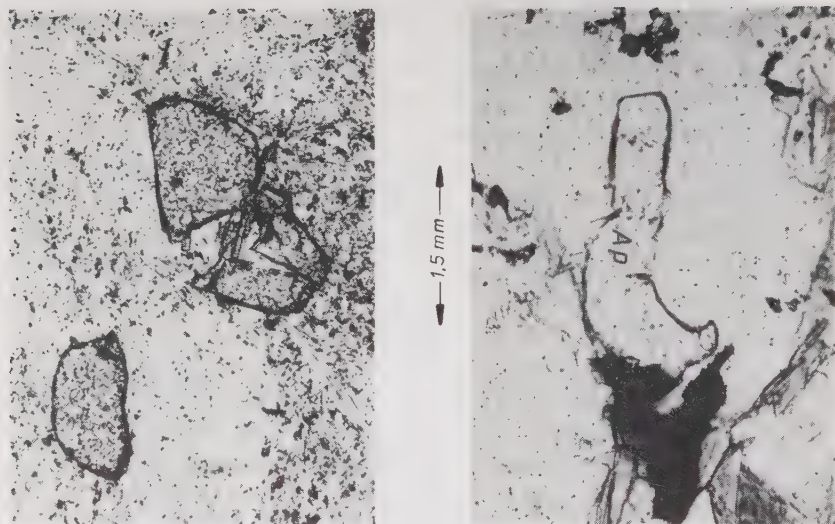


Abb. 27a-b: Dünnschliffaufnahmen von Apatiten (ohne Analysator).
Bild links: Metatexit (Probe Gn43)
Bild rechts: Perlgneis (Probe Gn44)

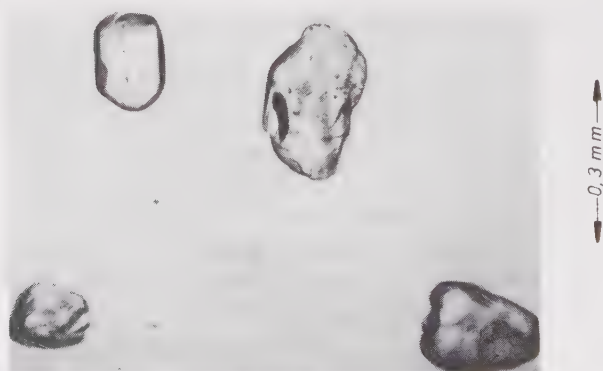


Abb. 27c: Apatitkörnerpräparat einer Metatexitprobe (Gn43). Vorwiegend getrübbte Apatite. Am oberen Bildrand erkennt man einen klaren, idiomorphen Apatit.

Paragesteine zeigen bisweilen Apatitformen, die eine Bildung der Apatite aus ehemaligen Phosphoritknollen nicht ausschließen: Oftmals finden sich Züge von Apatit-Aggregaten mit nicht einheitlicher Auslöschung. Auch BLÜMEL (1970) beschreibt "wurmformige Apatit-Stengel" in den Glimmerschiefern von Rittsteig.

Vereinzelte findet man glasklare, idiomorphe Apatite in den hellen Lagen von Anatexiten (vergl. Abb. 27c). Aufgrund der experimentellen Untersuchungen von WATSON & CAPOBIANCO (1981) ist nicht auszuschließen, daß geringe Anteile von Apatit in den Schmelzbereichen der Anatexite gelöst und neu auskristallisiert sind. Doch zeigen die Dünnschliffbetrachtungen, daß derartige Apatit-Vorkommen äußerst selten anzutreffen sind. MEHNERT (1951) und BÜSCH (1966) finden in den Leukosomen von anatektischen Biotit-Gneisen wesentlich geringere P_2O_5 - bzw. modale Apatit-Gehalte als in den Melanosomen.

5.3.4. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse von Analysen metamorpher Apatite

Apatite aus Metamorphiten haben hohe F-Anteile mit geringen Cl- und OH-Gehalten. Die F-, Cl- und OH-Konzentrationen der Apatite sind nicht mit denen der Muttergesteine korreliert. Vielmehr hängen die Halogenid- und Hydroxyl-Konzentrationen der Apatite aus **metamorphen Orthogesteinen** deutlich von der Azidität der Muttergesteine ab: Zunahme von Fluor bei gleichzeitiger Abnahme der Cl- und OH-Gehalte mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt der Muttergesteine. Apatite aus überprägten Magmatiten passen sich gut in die Abhängigkeit $F_{\text{Ap}}/\text{Azidität}$ magmatischer Gesteine ein (Abb. 21). Somit sind die gemessenen F-, Cl- und OH-Konzentrationen der Apatite auf den primären Einbau in das Apatitgitter zurückzuführen und nicht auf postmagmatische Ereignisse. Untersuchungen von BESWICK & CARMICHAEL (1978) belegen die große Stabilität der Apatite unter hohen P-T-Bedingungen (Abb. 28).

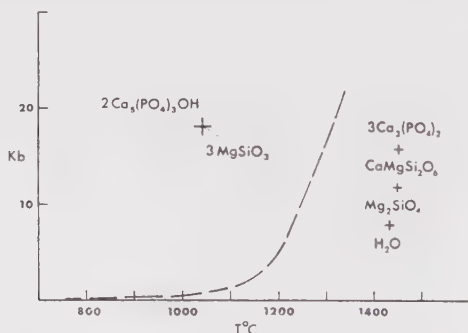


Abb. 28: Kalkulierte Dehydrationskurve des Apatits nach BESWICK & CARMICHAEL (1978). Einbau von Fluor verschiebt die Kurve zu höheren Temperaturen.

Die F-, Cl- und OH-Gehalte von Apatiten aus **Metamorphiten** einer progressiven Zonenfolge lassen keine Ab-

hängigkeit vom Grad der Metamorphose erkennen. Schlußfolgerungen zur Genese dieser Gesteine sind nicht zweifelsfrei zu ziehen, da die Herkunft der untersuchten Apatite (Detritus, Phosporit, Neubildung) nicht eindeutig zu belegen ist. Zudem sind Verwitterungseinflüsse auf die Apatite aus ehemaligen Sedimenten nicht nachvollziehbar (siehe auch Kap. 7.1.).

6. Die Diadochie der einwertigen Anionen im Apatit

Die Frage nach der vollkommenen Mischbarkeit von Fluor, Chlor und Hydroxyl in der Apatitstruktur ist bis heute noch nicht eindeutig beantwortet. Die Existenz reiner F-, OH- und Cl-Endglieder wird allgemein angenommen. TRÜMEL & MÜLLER (1932) synthetisierten reinen OH-Apatit. Eine lückenlose Reihe von F-Cl-Apatit-Mischkristallen erzeugte NACKEN (1912) aus der Schmelze. JÜLLMANN (1970) synthetisierte Cl-OH-Apatit-Mischkristalle unter hydrothermalen Bedingungen.

RAMDOHR (1919) sowie PEHRMANN (1925) bezweifelten eine vollkommene Mischbarkeit von Cl-OH- bzw. F-Cl-Apatit in der Natur. HENDRICKS et al. (1932) und VASILEVA (1957) nahmen an, daß in natürlich gebildeten Apatit-Mischkristallen maximal 37 bzw. 50 % der Fluor- und Hydroxyl-Plätze durch Chlor besetzt werden kann. TABORSZKY (1972a) kompilierte 247 Apatitanalysen von 59 Autoren im F-OH-Cl-Dreiecksdiagramm. Die Auswertung zeigte eine breite Mischungslücke zwischen der F-OH-Apatit-Mischreihe und reinem Cl-Apatit. Doch wies TABORSZKY auch auf die Fehlerhaftigkeit vieler Analysenwerte hin.

6.1. Eigene Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit bot es sich an, möglichst viele Apatite verschiedenster Herkunft und Genese bezüglich der Frage nach der Diadochie der einwertigen Anionen zu untersuchen. Die Probleme von kompilierten Literaturanalysen können somit durch das von mir konsistent angewandte Analysenverfahren ausgeschaltet werden. Neben den 45 gesteinsbildenden Apatiten aus dem Moldanubikum wurden noch 63 Apatite verschiedener Paragenese und Petrogenese analysiert. Zur Überprüfung der stöchiometrischen Gehalte wurden die Analysenwerte

der Fluor-, Hydroxyl- und Chlorbestimmungen sämtlicher Apatite in einem Histogramm (Abb. 29) zusammengefaßt. Die Darstellung zeigt, daß die Mehrzahl der untersuchten Apatite stöchiometrische Vollbesetzung aufweist und daß die Summe von F+OH+Cl häufig von dem rechnerisch ermittelten Maximalwert (100 Mol.-%) abweicht.

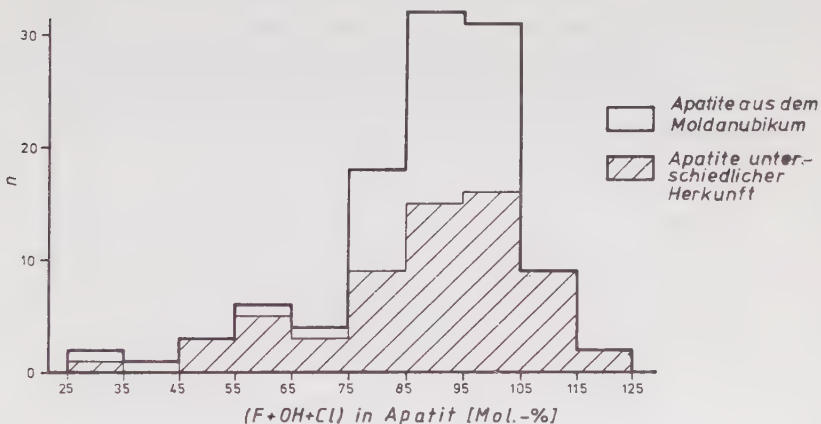


Abb. 29: Häufigkeitsverteilung der Besetzung von einwertigen Anionen in natürlichen Apatiten. Die Summe von 100 Mol.-% entspricht der vollständigen Besetzung des Gitters und der Zahl 2 der theoretischen Apatitformel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,OH,Cl})_2$

Die Berechnung der F-, OH- und Cl-Komponenten aus der chemischen Analyse basiert auf Grundlage der theoretischen Apatit-Endglieder:

Fluorapatit (F_{Ap}): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ mit maximal 3,767 Gew.-% Fluor,

Hydroxylapatit (OH_{Ap}): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mit maximal 3,384 Gew.-% Hydroxyl

Chlorapatit (Cl_{Ap}): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ mit maximal 6,808 Gew.-% Chlor.

Der molare Fluor-, Hydroxyl- und Chlor-Anteil eines

Apatits mit 3,014 Gew.-% F, 0,384 Gew.-% OH und 0,681 Gew.-% Cl läßt sich demnach folgendermaßen berechnen:

$$F: 3,014/3,767 = 0,8 = 80 \text{ Mol.-% F}$$

$$OH: 0,384/3,384 = 0,1 = 10 \text{ Mol.-% OH}$$

$$Cl: 0,681/6,808 = 0,1 = 10 \text{ Mol.-% Cl}$$

Die chemische Summenformel dieses Apatits ist $Ca_{10}(PO_4)_6(F_{1,6}OH_{0,2}Cl_{0,2})$. Im Text wird die vereinfachte Form $F_{80}OH_{10}Cl_{10}$ -Apatit verwendet.

6.1.1. Apatite mit Unterbesetzung der einwertigen Anionen

Apatite mit Umwandlungserscheinungen

Bei einigen Apatitkristallen kann man megaskopisch deutliche sekundär bedingte Veränderungen erkennen: Poröse Oberflächen, korrodierte Spaltflächen sowie von Kern zum Rand zunehmende Eintrübung. In Tabelle 29 sind einige Apatite mit Anzeichen einer Umwandlung aufgelistet. Bei der Probe 128 konnte aufgrund magnetischer Eigenschaften eine glasklare, grüne Varietät von einer eingetrübten, bräunlichen getrennt werden. Der Apatit-Einkristall der Probe 131 ließ sich in einen stark umgewandelten Randbereich und frisch erscheinenden Kern trennen.

Tab. 29: Molare Besetzung (%) von Apatiten mit Umwandlungserscheinungen

Probe	Zustand	F	OH	Cl	Summe
128 a	frisch	67,7	13,0	0,3	81,0
128 b	umgewandelt	67,4	23,4	0,3	91,1
131 a	frisch	40,6	12,9	13,2	66,7
131 b	umgewandelt	8,5	30,2	3,8	43,5
144	umgewandelt	18,6	44,0	0,2	62,8
138	umgewandelt	36,9	16,9	17,9	71,7
142	rel. frisch	3,2	10,8	77,7	91,7
143	umgewandelt	4,8	18,2	48,0	71,0
141	umgewandelt	9,0	35,5	14,0	58,5
140	stark umgewandelt	15,7	29,9	5,4	51,0
139	rel. frisch	44,1	9,8	29,0	82,9

Die analysierten Proben 142, 143, 141 und 140 stammen von Bamble/Norwegen. Nach FRÖDESEN (1968) handelt es sich um gabbroide Gesteine, die von einer starken Cl-Metasomatose mit Skapolitbildung erfaßt worden sind. MORTON & CATANZARO (1964) bestimmten in Apatiten

von Ødegarden aus demselben Komplex Cl-Gehalte von 6,0-6,24 Gew.-% (Cl_{92} -Apatit). In metasomatisch veränderten Apatiten lag der Cl-Gehalt bei 1,40 Gew.-% ($\text{Cl}_{20,6}$ -Apatit). TABORSZKY (1972b) stellte aufgrund seiner Untersuchungen sowie durch Vergleich mit Literaturdaten in Apatiten dieses Vorkommens starke Schwankungen des Cl-Gehaltes fest.

Abbildung 30 zeigt, daß mit zunehmender megaskopisch erkennbarer Zersetzung der Apatite die Cl-Gehalte drastisch sinken. Gleichzeitig wird Chlor zunehmend, jedoch nicht vollständig durch OH und F ersetzt (siehe auch Abb. 31).

Die Instabilität des Cl-Apatits wurde bereits in Austauschversuchen von LATIL & MAURY (1977) bestätigt; danach müßte jedoch ein Ersatz von Cl $\rightarrow$ F vollständig ablaufen. Meine Ergebnisse (Tab. 29 und Abb. 30) zeigen jedoch, daß einerseits bei der Umwandlung von Apatiten mehr OH als F eingebaut wird, andererseits (Probe 131) sogar F durch OH ersetzt werden kann. Im ersten Fall ist dies sicher auf ein mangelndes F-Angebot bei der Umwandlung der Apatite zurückzuführen; der zweite Fall tritt nach VALYASHKO et al. (1968) bei Umwandlung der Apatite in stark basischem Milieu ($\text{pH} = 13$, bei $T = 200^\circ\text{C}$) ein. Für einen großen Teil der untersuchten Apatite mit stöchiometrischer Unterbesetzung der Halogenidplätze können somit Umwandlungen nach der Kristallisation verantwortlich gemacht werden.

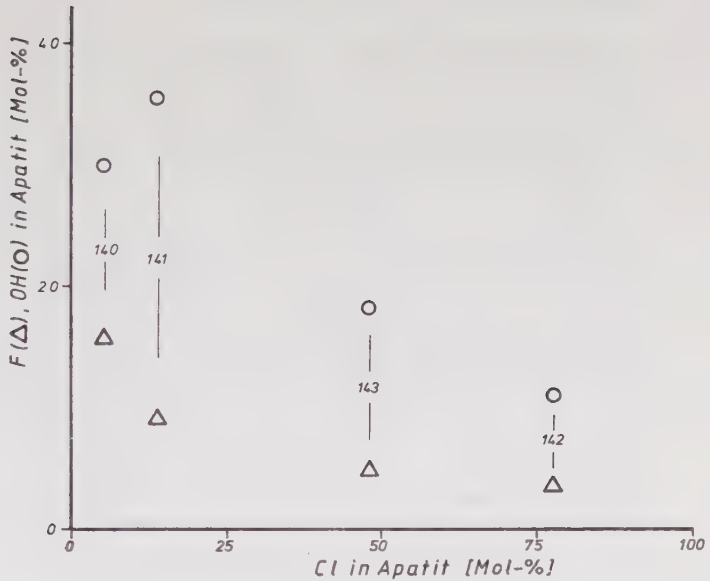


Abb. 30: Variation der F- und OH-Komponente (F = Δ ; OH = O) der Apatite von Bamble bei zunehmender Zersetzung und gleichzeitiger Cl-Abnahme. Die Zahlen sind die Probennummern.

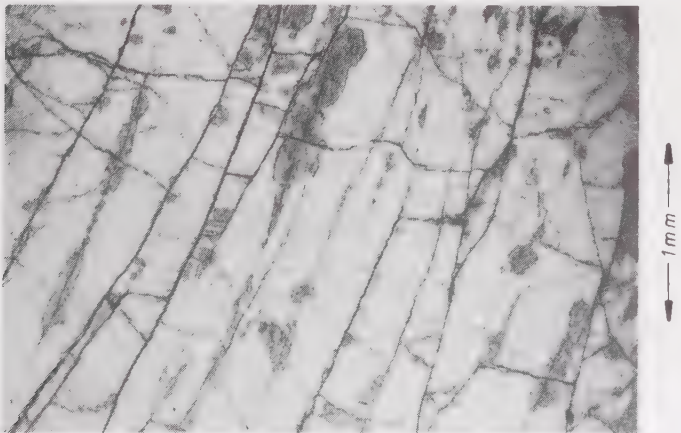


Abb. 31: Dünnschliffaufnahme der Probe 143: Zunehmende Eintrübung entlang von Spalten und Rissen, die nach TABORSZKY (1972 b) auf das Vordringen von (F, OH)-Apatit hinweist.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Gitterkonstanten der untersuchten Apatite variieren systematisch. Vergrößerung von a_0 und Verkleinerung von c_0 mit zunehmendem Cl-Gehalt (Abb. 32 und 33). Die umgewandelten Cl-Apatite (Proben 140 und 141) sowie die Apatitproben 138 und 139 liegen im Randbereich der Werte nahezu reiner F-Apatite. Die jeweilige sprunghafte Veränderung von a_0 und c_0 bei Apatiten mit weniger als 30 Mol-% Chlor kann durch eine Strukturveränderung gedeutet werden. HOUNSLOW & CHAO (1970) stellten mit Hilfe einer Precessions-Aufnahme die monokline (pseudohexagonale) Symmetrie eines natürlichen Cl-Apatits fest. TABORSZKY (1972b) zeigte die optische Zweiachsigkeit von Cl-Apatiten. Nach MACKIE et al. (1972) ist das Cl-Ion gegenüber dem F-Ion deutlich in Richtung der c-Achse versetzt (Abb. 34), was eine Verzerrung hervorruft.

Wegen des angestrebten Vergleichs der Gitterkonstanten von F- und Cl-Apatiten wurden letztere im hexagonalem System indiziert. Die Umrechnung der Gitterkonstanten von Cl-Apatiten ($2 \cdot a_{\text{hex}} \rightarrow a_{\text{mkl}}$; $c_{\text{hex}} \rightarrow b_{\text{mkl}}$; $a_{\text{hex}} \rightarrow c_{\text{mkl}}$) zeigt gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern Cl-Apatiten (vgl. Tab. 2, S. 7).

Die Vergrößerung von a_0 der Cl-Apatite gegenüber den F-Apatiten kann damit begründet werden, daß durch den Einbau von Cl^- zwischen die Ca^{2+} - und O^{2-} -Dreiecke (vgl. Abb. 41), deren Seitenlängen erweitert werden.

Die Lage des Cl-Ions ermöglicht ein geringfügiges Zusammenrücken der Ca^{2+} -Dreiecke und bewirkt somit eine Verkürzung von c_0 .

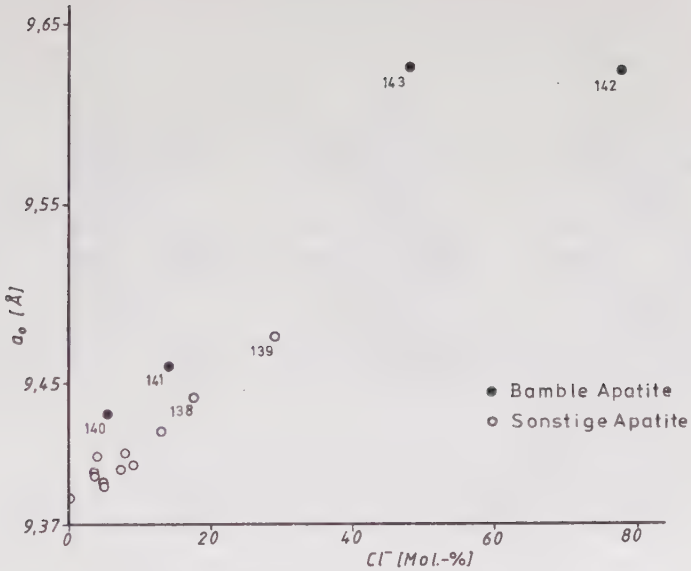


Abb. 32: Abhängigkeit der Gitterkonstante a_0 vom Cl^- -Gehalt der Apatite ($r = 0,95$)

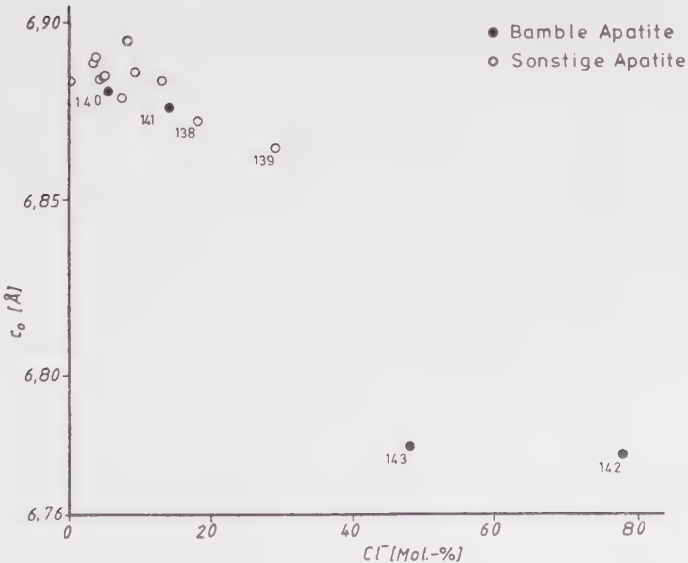


Abb. 33: Abhängigkeit der Gitterkonstante c_0 vom Cl^- -Gehalt der Apatite ($r = -0,94$)

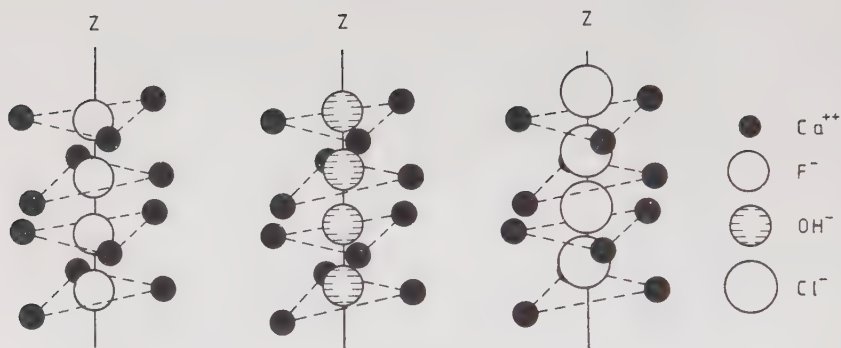


Abb. 34: Lage der F⁻, OH⁻ und Cl⁻-Ionen in der 6₃-Achse des Apatitgitters. Vereinfachte Darstellung nach SUDARSANAN & YOUNG (1978)

Das Problem des Oxyapatits (Völckerit)

Bei Apatiten aus Amphiboliten und Gabbros des Bayerischen Waldes mit großen Defiziten von Ionen auf den Halogenidplätzen sind keine Anzeichen von Verwitterung zu erkennen. Auch die restlichen Apatite mit deutlichen Minderbefunden (Proben 146, 147, 152 und 153) sowie deren Muttergesteine zeigen keine Umwandlungsercheinungen. Eine Überprüfung der Herkunft dieser Apatite ergab, daß sie fast ausnahmslos aus basischen bis ultrabasischen Gesteinen stammen.

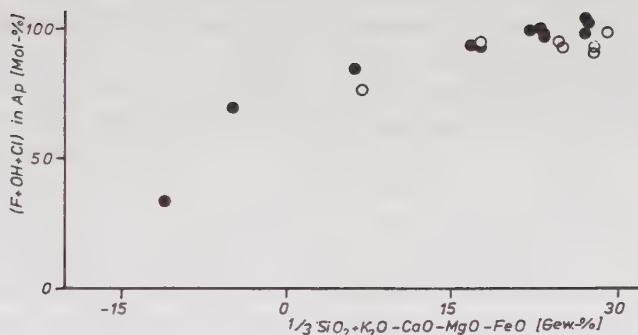


Abb. 35: Abhängigkeit der Besetzung der Halogenidplätze von Apatiten von der Azidität der Muttergesteine aus dem Moldanubikum. Volle Kreise: Bestimmung aller einwertigen Anionen; Leere Kreise: ohne Bestimmung der OH-Komponente.

Abbildung 35 zeigt, daß die Defizite umso größer werden, je basischer die magmatisch gebildeten Muttergesteine werden. Sowohl die Dichte ($3,16 - 3,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), die Phosphorgehalte ($40 - 41 \text{ Gew.}\% \text{ P}_2\text{O}_5$) als auch die Gitterkonstanten ($a_0 = 9,41 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,88 \text{ \AA}$) der untersuchten Proben lassen keinen Zweifel, daß es sich um Apatite handelt.

Eine mögliche Erklärung dieser "Unterbesetzung" in den untersuchten Apatiten ist der Einbau von Sauerstoff anstelle von Fluor, Chlor oder Hydroxyl. Bereits VÖLCKER (1883) hat auf das Problem der Unterbesetzung der Apatite auf den einwertigen Anionenplätzen hingewiesen. ROGERS (1913) gab einen möglichen Oxyapatit mit der Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ den Namen Völckerit. Sowohl experimentelle Arbeiten als auch Untersuchungen von natürlichen Apatiten in neuerer Zeit lassen diese Vorstellung als sehr wahrscheinlich erscheinen:

TRÜMEL (1932) synthetisierte einen halogenfreien Apatit aus basischen Phosphaten. BREDIG et al. (1933) synthetisierten Apatite, in welchen "einwertige Radikale durch zweiwertige Radikale" bis zu 70 Mol.-% ersetzt wurden. EITEL (1958) berichtet von Defekten auf den einwertigen Anionenplätzen. MERKER & WONDRATSCHEK (1957) synthetisierten Apatite ohne jegliche Besetzung der Halogenidplätze. Ein Jahr später gelang ihnen die Synthese eines Oxypyromorphits $Pb_{10}(PO_4)_6O$. Aus dem Vergleich mit dem isotypen Pyromorphit schloß WONDRATSCHEK (1963) auf die Existenz eines Oxyapatits. "Nuclear Magnetic Resonance"-Untersuchungen von v.d.LUGT et al. (1971) an Apatiten zeigten fluor- und Hydroxyl-Vakanzen.

YOUNG & MUNSON (1966) untersuchten einen natürlichen Apatit pegmatischer Herkunft und fanden aufgrund von F-, OH- und Cl-Bestimmungen ein Defizit von 16 Mol.-% an einwertigen Anionen. Die Annahme, diese würden von Sauerstoffionen ersetzt, stimmte mit den Bestimmungen der Dichte und der magnetischen Suszeptibilität gut überein.

6.1.2. Apatite mit stöchiometrischem Überschuß an einwertigen Anionen

Anhand der Analysendaten aller untersuchten Apatite läßt sich eine kleine Gruppe (Proben Nr. 101 - 108, 110, 111, 112, 113, 120, 145, G17 und G18) isolieren, die einen stöchiometrischen Überschuß an Anionen der Halogenidplätze aufweist (Abb. 29). Es ist bemerkenswert, daß sich diese Gruppe bezüglich der genetischen Herkunft der Apatite durch zwei Untergruppen zusammenfassen läßt, die aus Pegmatiten und die aus Karbonatgesteinen.

In der Annahme, daß die "überschüssigen" einwertigen

Anionen ein Hinweis auf eine komplexe polyionische Substitution sind, wurden zusätzlich Phosphat- und Karbonat-Bestimmungen durchgeführt. Neben den Apatiten aus Pegmatiten und Karbonatgesteinen wurden noch Vergleichsmessungen an Apatiten mit stöchiometrischer Besetzung bzw. Unterbesetzung durchgeführt.

6.1.2.1. Stand der Forschung über karbonathaltige Apatite

Über die Frage, ob das in Apatiten oftmals bestimmte Karbonat (Tab. 30) als eine eigene Phase vorliegt oder ob es in das Apatitgitter eingebaut ist, haben sich folgende Ansichten verbreitet:

1. CO_2 ist adsorptiv an die Oberfläche von Apatitkristallen gebunden,
2. Karbonatgruppen liegen als kalzitische Verunreinigungen in Apatit vor,
3. Kohlenstoff tritt in Form von "fluid inclusions" als Methan und CO_2 auf,
4. Karbonatgruppen sind in das Apatitgitter eingelagert.

Die erste Ansicht wurde zuletzt von NEUMAN & NEUMAN (1953) vertreten. MC CONNELL (1960) und LEGEROS et al. (1970) widerlegten diese Annahme.

Vertreter der zweiten These sind u.a. MACHATSCHKI (1939), THEWLIS et al. (1939) und CRUFT et al. (1965). Diese Autoren bestritten die Existenz eines Karbonatapatites und rechneten den gemessenen CO_2 -Gehalt der Apatite einer kalzitischen Phase zu.

Kohlenstoff in Apatiten tritt als organisch gebunden und als Gas (CO_2 und Kohlenwasserstoffe) in Flüssigkeitseinschlüssen (ROEDDER, 1972) auf. Im modernen Schrifttum wird der Einbau von Karbonat in das Kri-

stallgitter des Apatits, wie es bereits MEHMEL (1931) forderte, kaum noch bestritten. Diskutiert wird inzwischen nur noch, wie der Kohlenstoff in das Apatitgitter eingebaut wird.

Die wichtigsten Vorschläge, die in der modernen Literatur diskutiert werden, sind:

1. CO_3^{2-} sitzt auf (oder zwischen) den F-Plätzen und ersetzt somit Fluor bzw. Hydroxyl (MEHMEL, 1931; HENDRICKS et al., 1932; SPOONER et al., 1972; STADLER, 1981).
2. C^{4+} substituiert Ca^{2+} (GRUNER & MC CONNELL, 1937).
3. CO_3^{2-} sitzt inmitten der von Ca gebildeten planaren Dreiecke und/oder sitzt zwischen den Ca-Dreiecken (GRUNER & MC CONNELL, 1937).
4. CO_3^{2-} ersetzt O^{2-} (BREDIG et al., 1933).
5. $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (MC CONNELL & GRUNER, 1940).
6. $3(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow 4(\text{CO}_3^{2-})$ Das elektrostatische Gleichgewicht soll durch den zusätzlichen Ersatz von $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ gewahrt bleiben (MC CONNELL, 1952, 1970, 1974; MC CONNELL & FOREMAN, 1978).
7. $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3\text{F})^{3-}$ (BELOV, 1939; GULBRANDSEN et al., 1966; BACQUET et al., 1980).
8. Verschiedene Autoren (STADLER, 1981; GRUNER & MC CONNELL, 1937; BALLO et al., 1977; ROUX et al., 1978) befürworten eine Kombination verschiedener oben angeführter Einbaumöglichkeiten.

In Tabelle 30 sind Apatitanalysen verschiedener Autoren zusammengestellt. Wenngleich einige der Analysen (insbesondere die H_2O^+ -Bestimmungen) nicht sehr vertrauens erweckend sind, so zeigen die Werte doch, daß Überschüsse der einwertigen Anionen besonders dort auftreten, wo nennenswerte CO_2 -Gehalte bestimmt wurden.

In der Literatur wird oftmals auf karbonathaltige

Apatite verwiesen, deren Gitterkonstanten, Dichte, Lichtbrechungsindizes und Doppelbrechung sich signifikant von den entsprechenden Parametern von Fluor-, Chlor- und Hydroxyl-Apatit unterscheiden.

Leider sind die Apatitanalysen nur in wenigen Fällen vollständig. Die zum Teil ungewöhnlich hohen H_2O^+ -Gehalte können auf analytische Unzulänglichkeiten zu-

Tab. 30: Karbonatapatitanalysen aus der Literatur

Literatur	P_2O_5 [Gew-%]	CO_2 [Gew-%]	F [Gew-%]	H_2O^+ [Gew-%]	Cl [Gew-%]	(F+OH+Cl) [Mol-%]
1	42,10	0,36	3,64		0,35	101,77
1	41,96	0,41	3,75		0,10	101,02
1	38,25	1,98	2,80	0,66	0	111,16
1	38,13	3,40	3,71	0,46		124,16
2	40,90	0,57	4,00			106,19
3	38,86	1,01	1,18		5,00	104,86
4		0,57	4,00	0,01		106,75
4		0,20	4,10	0,12	0,05	126,28
4		1,80	3,79	0,53		130,19
5	37,82	2,21	4,75			126,10
6	37,71	3,36	4,11	1,14		172,73
7	37,54	5,26	2,25	1,01	0,30	116,36
8	35,01	4,43	5,60	1,51	0,03	233,36
9	38,21	3,30	4,05	0,66	0,01	144,49
10	33,40	5,50	3,80	1,10		162,26
11	34,51	2,79	3,84	2,29*		229,73

- 1: DEER, HOWIE & ZUSSMANN (1962: 328);
2: GULBRANDSEN et al. (1966)
3: FILIPISHIN (1981); 4: PRINS in MC CONNELL (1973);
5: BLOKH et al. (1978); 6: GRUNER & MC CONNELL (1937);
7: GLUSKOTTER in MC CONNELL (1973);
8. VILLIERS (1942);
9: MC CONNELL (1952); 10: MATHEWS & NATHAN (1977);
11: NBS 120 b * (H_2O^+ - Bestimmung in dieser Arbeit)

rückzuführen sein oder aber auf sekundäre Umwandlung der Apatite: Analyse Nr. 8 stammt aus einer umgewandelten Lava, Apatit Nr. 7 aus apatitisiertem Holz. Analyse Nr. 11 betrifft einen Phosphorit, wobei noch ungeklärt ist, wie das Kristallwasser eingebaut ist.

6.1.2.2. Eigene Untersuchungen an karbonathaltigen Apatiten

Apatite mit Überschuß an einwertigen Anionen ergeben einen deutlich niedrigeren durchschnittlichen P_2O_5 -Gehalt (39,55 Gew.-%) als solche mit stöchiometrischer Voll- bzw. Unterbesetzung (40,52 Gew.-%). Die Phosphor-Konzentrationen der Apatite mit der Tendenz zur Unterbesetzung der einwertigen Anionen (Abb. 36) verteilen sich unabhängig vom Grad der stöchiometrischen Besetzung um den Durchschnittswert. Dagegen nehmen die P_2O_5 -Gehalte mit Zunahme der molaren (F+OH+Cl)-Anteile signifikant ab. Das Umknicken der Verteilung erfolgt im Bereich der stöchiometrischen Vollbesetzung der einwertigen Anionenplätze.

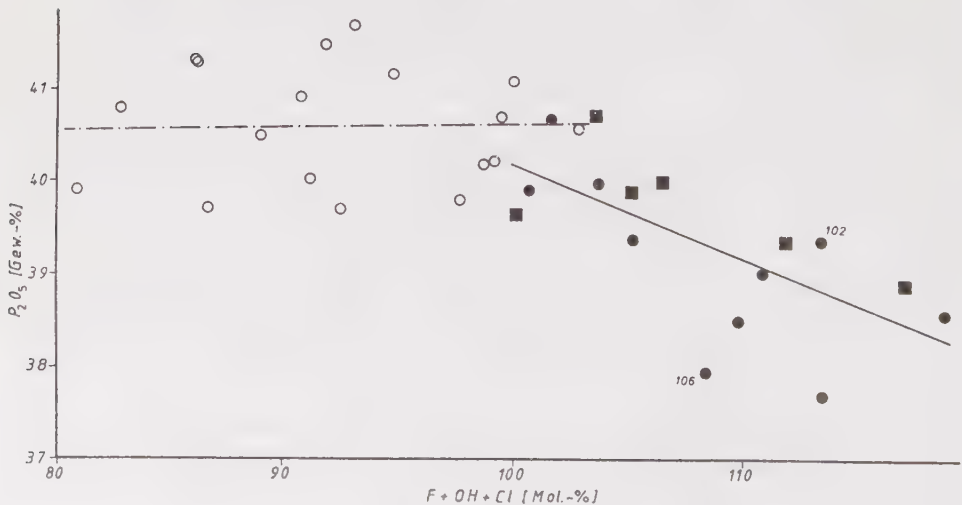


Abb. 36: $P_2O_5/(F+OH+Cl)$ -Variationsdiagramm von Apatiten

- Apatite verschiedener genetischer Herkunft: indifferente Verteilung
 - Apatite aus Pegmatiten
 - Apatite aus Karbonatgesteinen
- } $r = 0,67$; > 99 % Wahrscheinlichkeit bei $n=16$

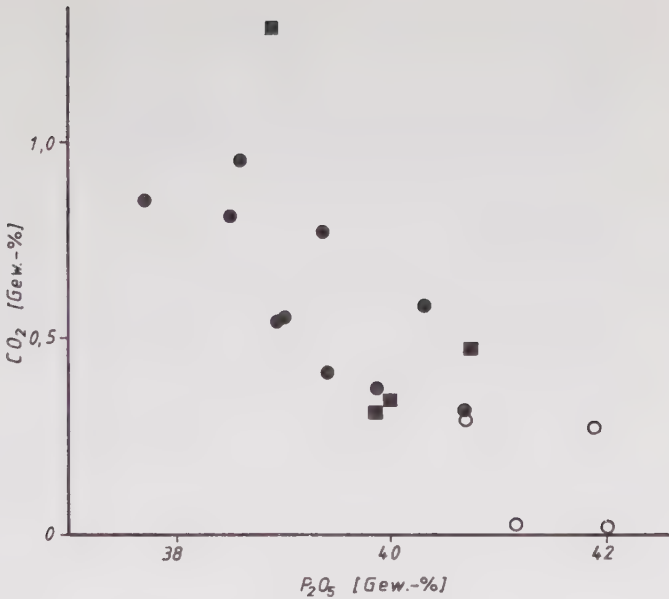


Abb. 37: $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Variationsdiagramm von Apatiten
(Signatur wie in Abb. 36). $r = 0,75$;
> 99 % Wahrscheinlichkeit bei $n = 18$

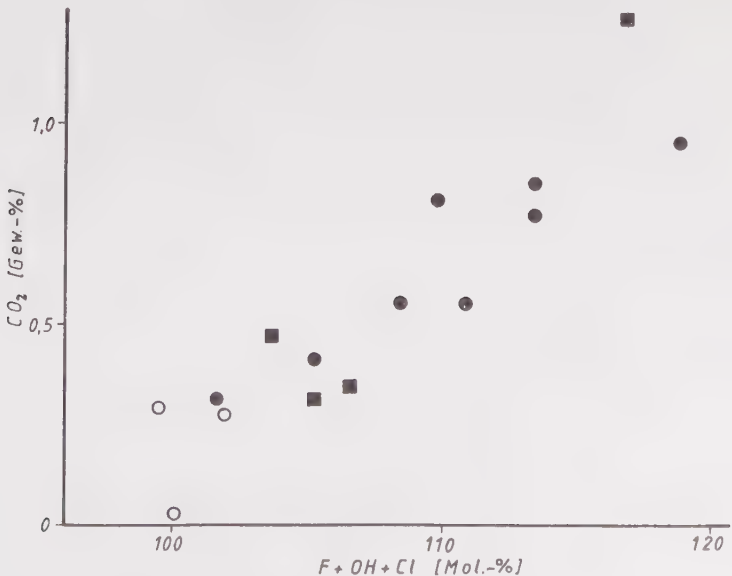


Abb. 38: $\text{CO}_2/(\text{F} + \text{OH} + \text{Cl})$ -Variationsdiagramm von Apatiten (Signatur wie in Abb. 36). $r = 0,91$;
> 99 % Wahrscheinlichkeit bei $n = 15$.

Das Variationsdiagramm $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ (Abb. 37) zeigt eine signifikant negative Korrelation, die darauf zurückzuführen ist, daß Phosphat durch Kohlenstoff in Apatit ersetzt wird. Eine Zunahme von CO_2 ist mit einer Zunahme der Summe $\text{F}+\text{OH}+\text{Cl}$ verbunden (Abb. 38). Der rechnerisch ermittelte Korrelationskoeffizient erreicht in diesem Verteilungsdiagramm, verglichen mit denen der Abbildungen 36 und 37 den höchsten Wert. Die Korrelationen der Abbildungen 36 und 37 können etwas gestört sein, da anstelle von Phosphor Silizium und Schwefel in das Apatitgitter eingebaut werden können (MC CONNELL, 1937; VASILEVA, 1958). Im Apatit von Otterlake (106) wurde noch zusätzlich Schwefel bestimmt. Würde der gemessene S-Gehalt von 0,22 Gew.-% in Phosphor umgerechnet werden, so würden die Werte für diese Probe in Abbildung 36 näher an die errechnete Ausgleichsgerade rücken. Umgekehrt würde sich der in Abbildung 36 oberhalb der Mittellinie befindende Apatit von Pargas (102) mit einem S-Gehalt von 15 ppm unerheblich verändern (s. Tab. 35). In Tabelle 31 sind die Analysenwerte in chemische Summenformeln umgerechnet, wobei Kohlenstoff auf die Z-Plätze verrechnet wurde. Die Z-Position ist auf Grundlage der Berechnung meist nicht vollständig stöchiometrisch besetzt. Dies kann seine Ursache darin haben, daß nicht alle möglichen Substituenten von P analysiert worden sind oder die P_2O_5 - und CO_2 -Konzentrationen liegen systematisch zu niedrig. So wurden beispielsweise die Werte für Kohlenstoff (von zwei Labors bestimmt) gemittelt. Die Quotienten von Kohlenstoff zu überschüssigen einwertigen Ionen sind meistens geringfügig kleiner als eins (Tab. 31).

In der Literatur werden zwei im Detail verschiedene Vorschläge der Substitution der Phosphatgruppe gemacht: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-}\text{F}^-)$ (BELOV, 1939) und $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-}\text{OH}^-)$ (BALLO et al., 1977). Die Überprüfung beider Möglichkeiten ergab sowohl für die C/F- als auch für die C/OH-Variation jeweils positive Korrelations-

Tab. 31: Strukturformeln von Apatiten mit der Formel $(A_{10}Z_6X_2O_{24})$.

Der besseren Übersicht wegen werden nur die Atomzahlen der Z- und X-Positionen angegeben. Als Grundlage der Berechnung dienten ein Fluorapatit $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$ und ein Karbonatfluorapatit $Ca_{10}(PO_4)_5(CO_3F)F_2$.

Probe	Z ₆	X ₂	Σ Z (P+C)	Σ X (F+OH+Cl)	C/X-2
101	(P _{5,44} C _{0,21})	(F _{2,18} OH _{0,20} Cl _{0,00})	5,65	2,38	0,21/0,38
102	(P _{5,56} C _{0,17})	(F _{2,09} OH _{0,18} Cl _{0,00})	5,73	2,27	0,17/0,27
103	(P _{5,30} C _{0,19})	(F _{2,11} OH _{0,16} Cl _{0,00})	5,49	2,27	0,19/0,27
104	(P _{5,43} C _{0,18})	(F _{2,10} OH _{0,09} Cl _{0,01})	5,60	2,20	0,18/0,20
105	(P _{5,50} C _{0,12})	(F _{2,14} OH _{0,07} Cl _{0,01})	5,62	2,22	0,12/0,22
106	(P _{5,34} C _{0,12})	(F _{2,05} OH _{0,11} Cl _{0,01})	5,46	2,17	0,12/0,17
107	(P _{5,56} C _{0,09})	(F _{1,98} OH _{0,12} Cl _{0,01})	5,65	2,11	0,09/0,11
113	(P _{5,50} C _{0,29})	(F _{1,94} OH _{0,40} Cl _{0,00})	5,79	2,34	0,29/0,34
112	(P _{5,77} C _{0,11})	(F _{1,90} OH _{0,17} Cl _{0,00})	5,88	2,07	0,11/0,07
G 17	(P _{5,64} C _{0,07})	(F _{1,86} OH _{0,24} Cl _{0,01})	5,71	2,11	0,07/0,11
145	(P _{5,76} C _{0,08})	(F _{1,98} OH _{0,15} Cl _{0,00})	5,74	2,13	0,08/0,13
111	(P _{5,76} C _{0,07})	(F _{1,78} OH _{0,24} Cl _{0,01})	5,83	2,03	0,07/0,03
119	(P _{5,95} C _{0,06})	(F _{1,98} OH _{0,05} Cl _{0,01})	6,01	2,04	0,06/0,04
116	(P _{5,77} C _{0,01})	(F _{1,66} OH _{0,14} Cl _{0,19})	5,83	2,00	0,06/0,00
114	(P _{5,76} C _{0,01})	(F _{1,82} OH _{0,10} Cl _{0,11})	5,77	2,03	0,01/0,03
130	(P _{5,70} C _{0,13})	(F _{1,32} OH _{0,17} Cl _{0,00})	5,83	1,49	
109	(P _{5,64} C _{0,08})	(F _{1,50} OH _{0,08} Cl _{0,07})	5,64	1,64	
A 37	(P _{5,90} C _{0,005})	(F _{1,47} OH _{0,10} Cl _{0,03})	5,91	1,60	

Die Herkunft der Proben sind in Tab. 42 (Anhang) einzusehen.

koeffizienten mit ähnlichen Größen (0,57 bzw. 0,55). Wie aus Tabelle 31 ersichtlich, reicht jedoch die Anzahl der OH-Ionen in einigen Fällen nicht aus, um jedes der angebotenen C-Atome abzusättigen. Dies kann als ein Hinweis gewertet werden, daß vermehrt Fluor an die Karbonatgruppe gebunden ist. Sehr deutlich zeigt die Tabelle 31, daß Cl-Ionen als diadoche Vertreter in Karbonat-Apatiten eine äußerst untergeordnete Rolle spielen.

Röntgengenographische Untersuchungen

Sämtliche Reflexe der Guinier-Aufnahmen von Apatiten ließen sich im hexagonalen System indizieren. Die Abbildung 39 zeigt eine Verringerung von a_0 mit Zunahme der "Überbesetzung" an einwertigen Anionen. Die Gitterkonstante c_0 der untersuchten Apatite erwies sich als insensitive gegenüber der Variation der Summe der einwertigen Anionen (s. Tab. 38 (Anhang)). Eine Vergrößerung von a_0 kann auch durch den Einbau von Cl zustande kommen. Gemäß dieser Abhängigkeit (Abb. 32, S. 123) wurde die Gitterkonstante a_0 der Cl-haltigen Apatite korrigiert (Verkürzung von a_0 um 0,03 Å/10 Mol-% Cl). Das a_0 /(F+Cl+OH)-Variationsdiagramm (Abb. 40) zeigt nun einen flacheren Anstieg von a_0 mit Abnahme des (F+Cl+OH)-Gehalts. Störungen dieser Abhängigkeit können durch Austausch auf den Ca^{2+} -Plätzen bedingt sein.

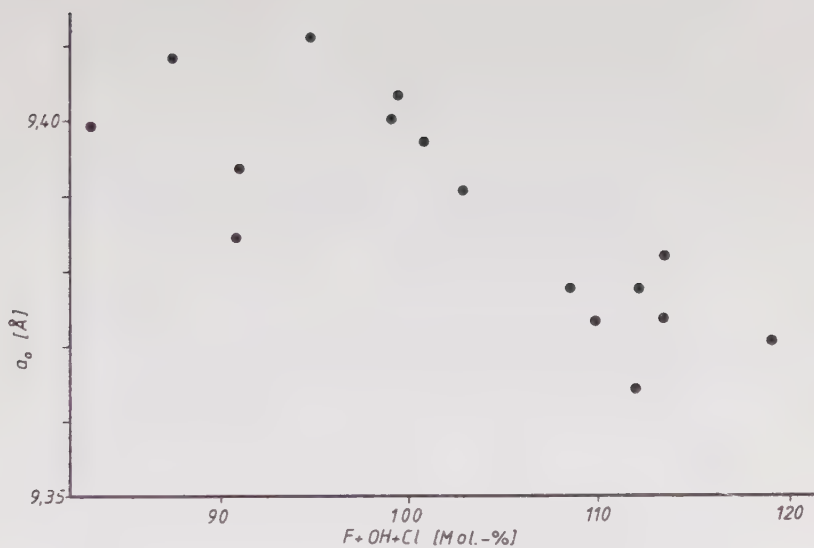


Abb. 39: Abhängigkeit der Gitterkonstante a_0 vom Gehalt einwertiger Anionen in Apatiten ($r = -0.78$)

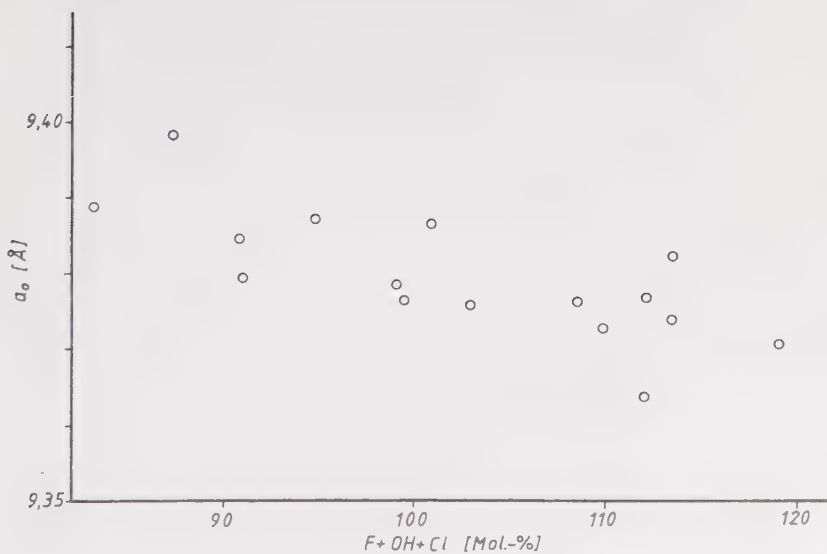


Abb. 40: Abhängigkeit der Gitterkonstante a_0 vom Gehalt einwertiger Anionen in Apatiten (a_0 wurde korrigiert, $r = -0.76$)

6.1.2.3. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Folgende in der Literatur diskutierten Annahmen scheiden aufgrund der Ergebnisse aus:

1. Adsorptives CO_2 der Apatitkristalle würde bei der aufwendigen Mineralseparation mit anschließendem Waschen und Trocknen entfernt und gelangt somit nicht zur Analyse.
2. Dünnschliffbetrachtungen zeigten keine nachweisbaren kalzitischen Verunreinigungen der untersuchten Apatite. Zudem könnte die Erhöhung der CO_2 -Gehalte mit der Zunahme der einwertigen Anionen nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluorit erklärt werden. Aufgrund des Aufschlußverfahrens mit verdünnter Salpetersäure ist auszuschließen, daß neben phosphatisch gebundenem Fluorid evtl. in Flußspat gebundenes Fluorid gelöst worden ist.
3. WALTER (1981) zeigt, daß die an Vakuolen reichen Apatiten des Kaiserstuhls nur geringe Volumenanteile CO_2 besitzen. Meine Proben habe ich zertrümmert und fein zermahlen, so daß anzunehmen ist, daß in Einschlüssen vorhandenes CO_2 entwichen ist.
4. Eine Substitution gemäß den Formeln $2 \text{F}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ und $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ müßte bei karbonathaltigen Apatiten eine lineare Erniedrigung der einwertigen Anionen verursachen: das Gegenteil ist jedoch der Fall.
5. Eine gekoppelte Substitution $3(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow 4(\text{CO}_3^{2-})$ und $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, die ein elektrostatisches Gleichgewicht herstellt, würde die Besetzung der X-Plätze nicht tangieren und somit deren "Überschuß" nicht erklären können. Außerdem müßten die analysierten H_2O^+ -Werte wesentlich höher liegen.
6. Eine Diadochie $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{OH})_4$ gemäß den Vorschlägen von MC CONNELL (1965) und SIMPSON (1968a) bedarf ebenfalls einer Erhöhung der Kristallwasser-Gehalte der Apatite bei Erniedrigung der Phosphor-Gehalte (0,6 Gew.-% pro 1 Gew.-% P_2O_5). Die hier analysier-

ten Apatite zeichnen sich jedoch durch niedrige Hydroxyl-Gehalte aus. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß bei sedimentären Phosphoriten, die z.T. erhebliche Wasser-Gehalte aufweisen (Tab. 30), dieser Austausch stattfindet.

7. Würde ein Viertel aller eingebauten C-Atome Ca^{2+} ersetzen (MC CONNELL, 1973), so könnte der verbleibende Kohlenstoff die überschüssigen einwertigen Anionen nicht abbinden.

Andere Autoren (BALLO et al., 1977; STADLER, 1981) schlagen ebenfalls mehrere Einbaumöglichkeiten von Karbonatgruppen ins Apatitgitter vor. Die Interpretationen gründen sich vor allem auf Untersuchungen mit der IR-Spektroskopie; tatsächlich ist aber eine eindeutige Beurteilung der Lage der Karbonatgruppe nicht möglich (KLEE, 1974): Der Unterschied der interionischen Schwingungen und der Schwingungen von Gruppen ist nicht klar zu erfassen. Zusätzlich tritt eine Störung durch Karbonatabsorption auf. Nach KLEE sollte nur eine kombinierte Anwendung von Infrarot- und Raman-Spektroskopie zu genauen Resultaten führen.

Eine Substitution $2 \text{F}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ müßte eine Aufweitung des Gitters von Karbonatapatit zur Folge haben. Die Einheitszellen von Fluor-Karbonat-Apatiten haben jedoch kleinere Volumina als reine Fluor-Apatite, die auf die Verkürzung von a_0 mit zunehmenden C-Einbau zurückzuführen sind.

Tab. 32: Abnahme von a_o bei etwa konstantem c_o unter Zunahme der F_o und CO_2 -Gehalte in Apatiten (Werte nach CARLSTRÖM, 1968).

F [Gew.-%]	CO_2 [Gew.-%]	a_o [Å]	c_o [Å]
3,77		9,39	6,89
3,78	1,26	9,361	6,884
3,71	1,32	9,360	
3,83	2,01	9,352	
3,94	2,57	9,350	
3,83	3,18	9,349	
4,06	4,22	9,342	
4,59	4,39	9,334	6,895

MC CONNELL (1973) wendet dagegen ein, daß der Einbau von Cl^- ebenfalls das Zellvolumen der Apatite verringert. Dagegen ist zu sagen, daß dies über die Verkürzung von c_o zustande kommen würde (Cl -Apatite haben größere Zellvolumen als F -Apatite!), wohingegen die Volumenverringerung der karbonathaltigen Apatite auf die Verkürzung von a_o zurückzuführen ist (Tab. 32). Zudem zeichnen sich die Karbonat-Apatite bei gleichzeitiger Anwesenheit von "überschüssigem" Fluor durch minimale Chlorgehalte aus (Tab. 30 und 31).

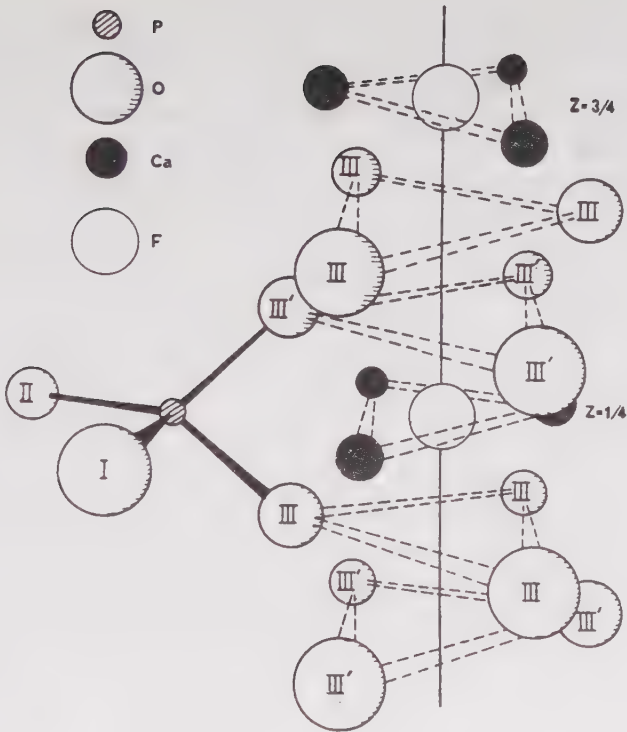
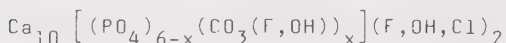


Abb. 41: Ausschnitt aus der Struktur eines F-Apatits.
Modifizierte Darstellung nach YOUNG (1967).

In Abbildung 41 ist eine "Röhre" der Apatitstruktur in Richtung von Z (6_3 -Achse) dargestellt. Die eingezeichnete Phosphatgruppe deutet die Weiterverknüpfung zu einem Gitter an. Aus der Darstellung wird deutlich, daß ein Austausch von P^{5+} durch C^{4+} wegen des kleineren Innenradius von Kohlenstoff die Abstände der einzelnen Röhren, also a_0 , verringert. Dagegen bleibt der Abstand in Z-Richtung unberührt, da dieser durch Ca^{2+} , O^{2-} und F^- festgelegt ist.

MC CONNELL (1970) bemerkt einen Überschuß an volatilen Elementen bei gleichzeitigem Karbonateinbau in das Apatitgitter. Sein Haupteinwand gegen eine Substitution $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3(\text{OH}, \text{F}))^{3-}$ besteht darin, daß er keine erforderliche Korrelation zwischen C und $(\text{F} + \text{OH} + \text{Cl}) \cdot 2$ in den Apatiten finden konnte. Andere Autoren (GULBRANDSEN et al., 1966) formulierten ihre These aufgrund der Untersuchung eines Apatits. In dieser Arbeit konnte erstmals eine signifikant positive Korrelation von CO_2 zur Summe der Mol-Anteile $(\text{F} + \text{OH} + \text{Cl})$ gefunden werden (Abb. 38). Diese lineare Abhängigkeit (siehe auch Abb. 36 und 37) kann nur mit der Substitution $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \text{F}^-$ erklärt werden. Der Kohlenstoff der Karbonatgruppe ersetzt Phosphor der Phosphatgruppe ($\text{P}^{5+} \rightarrow \text{C}^{4+}$), wobei das auftretende Ladungsungleichgewicht durch den Austausch $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$ kompensiert wird. Die tetraedrische Koordination (entsprechend der Phosphatgruppe) bleibt somit erhalten. Die Veränderung der Gitterkonstanten ist in Übereinstimmung mit dem geometrischen Modell. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse lassen sich karbonathaltige Apatite exakt mit folgender chemischen Formel ausdrücken:



6.1.3. Zusammenfassung der Apatitanalysen im F-OH-Cl-Dreiecksdiagramm

Zur Eintragung ins Dreiecksdiagramm (Abb. 42) wurden lediglich diejenigen Apatitproben berücksichtigt, für welche aufgrund der F-, OH- und Cl-Analysenwerte eine nahezu perfekte stöchiometrische Besetzung (>85 Mol.-%) der einwertigen Anionenplätze angenommen werden kann. Die Darstellung bestätigt den oftmals konstatierten Befund, daß die überragende Anzahl der natürlich gebildeten Apatite nahezu reine F-Apatite sind. Überra-

schend hingegen ist die Tatsache, daß Hydroxyl-Apatite vollkommen fehlen. Die Mischbarkeit auf der F-OH-Linie ist zudem sehr begrenzt. Den höchsten Hydroxylgehalt weist die Probe 144 (Apatit von Magadi/Indien) auf: $F_{19}OH_{44}\square_{27}$ -Apatit. Jedoch ist diese Probe stark getrübt und zeigt Zeichen einer Umwandlung. Zudem errechnet sich ein deutliches Defizit im Summenchemismus (in der Formel durch $\square$ dargestellt), so daß diese Probe keine Berücksichtigung in Abbildung 42 finden konnte.

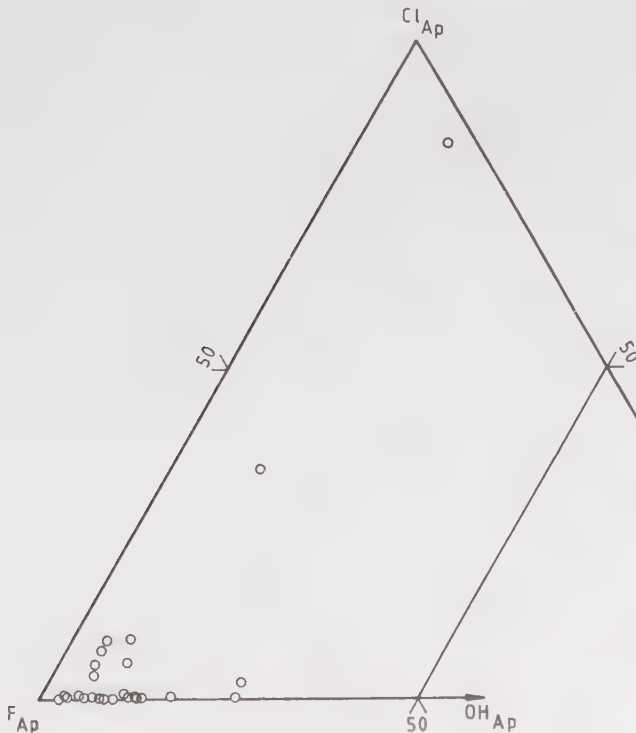


Abb. 42: F-, OH-, Cl-Apatit Dreiecksdiagramm mit eingezeichneten Analysenpunkten.

DAMOUR (1856) forderte als erster die Existenz eines OH-haltigen Apatits. BURRI et al. (1935) bestimmten in einem Apatit aus Talkschiefer 1,73 Gew.-% H_2O^+ und gaben dieser Varietät den Namen Hydroxyl-Apatit. Fluor und Chlor konnten sie in dieser Probe nicht nachweisen. MITCHELL et al. (1943) analysierten dieselbe Probe (Hospenthal/Schweiz) und fanden zusätzlich 1,01 Gew.-% Fluor. In derselben Arbeit beschrieben die Autoren einen weiteren Hydroxyl-Apatit von Holly-Springs (Georgia/USA) mit 1,86 Gew.-% H_2O^+ und 0,16 Gew.-% Fluor. Die H_2O -Gehalte bestimmten sie aus dem Glühverlust bei 1400°C und korrigierten diese mit den gemessenen F-Gehalten. Auch BURRI et al. (1935) bestimmten den H_2O^+ -Gehalt mittels Gewichtsverlust durch Glühen unter Borax-Zuschlag. Die Bestimmung des Kristallwassers mittels Glühverlust ist aus den genannten Gründen (S. 48 ff) problematisch. Die Berechnung des Summenchemismus (Tab. 33) aus den Analysendaten verschiedener Autoren zeigt beträchtliche stöchiometrische Überschüsse auf den einwertigen Anionenplätzen, für welche die Autoren keine Erklärung angeben. Eine heterovalente Substitution nach der Formel $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3(\text{F},\text{OH}))^{3-}$ lassen die Analysendaten nicht zu, da einerseits kein CO_2 analysiert wurde, andererseits die angegebenen P_{205} -Gehalte nahezu Vollbesetzung anzeigen.

Die Bestimmungsmethode, H_2O^+ -Bestimmung mittels Gewichtsverlust bei einer Temperatur von 300°C nach 24 Stunden, welche GRUNER & MC CONNELL (1937) vorschlagen, ist ebenfalls äußerst bedenklich. Bei weiteren Analysendaten von HARADA (1938), VASILEVA (1957), KIND (1939), die TABORSZKY (1972a) in die Hydroxylecke des Dreiecksdiagramms eintrug, fehlen die Angaben über die Wasserbestimmungsmethode. Bei einem angeblichen OH-Cl-Mischkristall, nach einer Analyse von WALTERS & LUTH (1969), wurde die OH-Komponente aus der Differenz berechnet. Der untersuchte Apatit stammt aus Snarum, so daß es sich zudem um einen umgewandelten Cl-Apatit handeln dürfte.

Tab. 33: Analysendaten [Gew.-%] von sogenannten Hydroxyl-Apatiten

Autor	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	F	Cl	Formel
DAMOUR (1856)	40,00	5,30	3,36		OH ₂₉₆ F ₈₉ -Apatit
BOLDYREV (1931)	37,97	1,98		0,83	OH ₁₁₁ Cl ₁₂ -Apatit
HENDRICKS et al. (1932)	40,30 40,50	1,95 0,48	3,26 0,17	1,16 4,13	OH ₁₀₉ F ₈₇ Cl ₁₇ -Apatit OH ₂₇ F ₅ Cl ₆₁ -Apatit
MASON (1941)	40,26	2,56			OH ₁₄₃ -Apatit
MITCHELL et al. (1943)	42,19 42,96 42,05	1,73 1,33 1,86	1,01 0,84 0,16		OH ₉₇ F ₂₇ -Apatit OH ₇₄ F ₂₂ Cl ₁ -Apatit OH ₁₀₄ F ₄ -Apatit
Theoretisch	42,40	1,79			OH ₁₀₀ -Apatit

Die Untersuchungen dieser Arbeit wie auch eine kritische Betrachtung der veröffentlichten Daten lassen starke Zweifel an der Existenz von anorganisch gebildetem Hydroxyl-Apatit aufkommen. Als Material für kristallchemische Untersuchungen werden meist Hydroxyl-Apatite aus biogenen Materialien wie Knochen und Zähne verwendet. KAY et al. (1964) untersuchten OH-haltige Apatite mit Röntgen- und Neutronen-Diffraktometrie. Das Hydroxylion ist nach ihren Ergebnissen geringfügig in Richtung der c-Achse aus der Ca₃-Spiegelebene verschoben (Abb. 34), so daß "fehlgeordnete Spalten" entstehen, die die relative Instabilität des OH-Apatits erklären sollen.

Lediglich ein Analysenpunkt (Abb. 42) ist in der Chlor-Apatit-Ecke eingetragen. Dies ist nicht überraschend, da bisher nur wenige Vorkommen von Cl-Apatiten bekannt und beschrieben sind: Kurokura/Japan (HARADA, 1938), Bamble/Norwegen (u.a. TABORSZKY, 1972b), Ontario/Kanada (HOUNSLOW & CHAO, 1970) und Ostsibirien/UdSSR (FILIPISHIN et al., 1981). Zudem ist reiner Cl-Apatit relativ instabil und wandelt sich

unter den Bedingungen der Erdoberfläche in F-OH-Apatit um (siehe Kap. 6.1.1.). Außergewöhnlich ist der Analysenpunkt auf der $F_{Ap}-Cl_{Ap}$ -Linie, da TABORSZKY (1972a) und viele weitere Autoren auf eine breite Mischungslücke zwischen Fluor- und Chlor-Apatit hingewiesen haben. Aus den F-, OH- und Cl-Analysen dieses Apatits läßt sich lediglich eine molare Besetzung von 83 % der Halogenidplätze errechnen. Das schränkt die Auswertung ein. Der tatsächliche Chemismus läßt sich folgendermaßen darstellen: $F_{44}OH_{10}Cl_{29} \square_{17}$ -Ap. Eine weitere Apatitprobe mit 20 Mol-% Chlor wurde wegen noch größerer "Unterbesetzung" nicht in das Dreiecksdiagramm eingezeichnet.

6.1.4. Einteilung der Genese der Apatite aufgrund ihrer F-, OH- und Cl-Gehalte

Wie aus der Abbildung 42 zu erkennen ist, ist die Tendenz der Apatite, Mischkristalle von F-, Cl- und OH-Apatiten zu bilden, nicht sehr stark ausgeprägt. Die prinzipiellen Unterschiede sind oftmals sehr gering. Doch zeigt sich, daß gewisse Zusammensetzungen an Konzentrationen einwertiger Anionen in gneisschen Verwandten Vorkommen immer wieder auftreten.

Apatite aus **basischen Magmatiten** weisen mehr oder weniger große "Unterbesetzung" auf den Halogenidplätzen auf, die zumeist auf die starken Schwankungen der F-Gehalte zurückzuführen sind. Die Besetzung ist zugleich abhängig von der Azidität der Muttergesteine (Abb. 35), wobei angenommen werden muß, daß die rechnerisch ermittelten Differenzen durch O^{2-} kompensiert werden.

Eine Ausnahme bildet der Cl-Apatit aus dem Gabbrovorkommen von Bamble/Norwegen. Verschiedene Autoren (TABORSZKY, 1972b; EKSTRÖM, 1972b) vertreten die Ansicht, daß die Apatite dieses Vorkommens durch Substitution von F(OH) durch Cl im Apatit während einer postmagmatischen Metasomatose (Skapolithisierung) ihre heutige Zusammensetzung erreichten.

Dem ist entgegenzuhalten, daß die Reaktion $F_{Ap} + Cl_2 \rightarrow Cl_{Ap} + F_2$ selbst bei hohen Temperaturen (bis 600°C) und ausreichendem Cl-Angebot unter hydrothermalen Bedingungen nicht abläuft (EKSTRÖM, 1973; LATIL & MAURY, 1977).

Die Bildung von reinem Cl-Apatit bzw. der Einbau größerer Cl-Komponenten scheint an "besondere" Bedingungen geknüpft zu sein: Ungewöhnlich hohes Cl-Angebot bei gleichzeitig erforderlicher hoher Temperatur und/oder Druck. Unter hydrothermalen Bedingungen (600°C, 920 bar) gelang JULLMANN (1968) lediglich die Synthese eines Cl-OH-Apatits. Die Synthese eines reinen Cl-Apatits gelang nur aus der Schmelze.

Ein F-Cl-Apatit mit geringen Anteilen von Hydroxyl stammt aus einem **hochmetamorphen Marmor** (HERATH, 1975) von Epavalla/Sri Lanka. COOREY (1970) analysierte ebenfalls einen Apatit aus einem Marmor dieser Region, welcher seinen Angaben zufolge unter den Bedingungen der Granulitfazies metamorphisiert worden ist. Die chemische Analyse zeigte, daß es sich um einen F-Cl-OH-Mischkristall handelt mit jeweils gleichen Anteilen von Cl, F und OH.

Apatite aus **Vulkaniten** (Abb. 43a) lassen sich in ihrem Chemismus durch die Formel $F_{90}OH_5Cl_5$ -Apatit charakterisieren. Meist sind diese Apatite mehrere cm lang und haben idiomorphe Form. Sie sind als Spätkristallite oftmals in Blasenhöhlräumen zu finden. Teilweise ist ihr Vorkommen an die Paragenese Magnetit-Hämatit gebunden, wie das Vorkommen von El Laco/Chile, in dem die Lava zu 90 % aus Magnetit besteht (WEGNER, 1982). Diese Apatite weisen dann auf Kosten von Fluor eine Cl-Komponente von 10 Mol-% auf. Bemerkenswert ist, daß Apatite aus verschiedenen anderen magmatischen Erzlagerstätten "Kirunatyp" (FRIETSCH, 1974; NARASAYYA, 1977) bezüglich ihres Gehaltes an einwertigen

Anionen nahezu gleich zusammengesetzt sind.

Apatite aus **Graniten** (Abb. 43a) sind stöchiometrisch besetzt. Die durchschnittliche Zusammensetzung läßt sich durch die Summenformel $F_{95}OH_4Cl_{\leq 1}$ -Apatit kennzeichnen. In kleineren Granitvorkommen (Ganggranite) kann die Cl-Komponente manchmal 2 Mol-% erreichen.

Apatite aus **Pegmatiten und Karbonatiten** (Abb. 43b) sind meist reine F-Apatite mit wechselndem OH-Gehalt, wobei die Hydroxyl-Komponente in Ausnahmefällen bis zu 25 Mol-% erreichen kann. Die Cl-Gehalte sind durchwegs gering, in einigen Fällen liegen sie unter der Nachweisgrenze. Die stöchiometrische Überbesetzung an Fluor und Hydroxyl kann durch eine komplexe Substitution erklärt werden (Kap. 6.1.2.).

Apatite aus **alpinen Zerrklüften** sind nahezu reine F-Apatite, die bis zu 20 Mol-% Hydroxyl einbauen (BUKANOV hat 1961 behauptet, daß Apatite aus alpinen Klüften F-OH-Mischkristalle sind). Die Cl-Gehalte dieser Apatite sind sehr niedrig. Fast immer treten Defizite in der Halogenid-Hydroxyl-Bilanz auf. Die allgemeine Formel läßt sich folgendermaßen schreiben:
 $F_{80}OH_{10}Cl_{1-10}$ -Apatit.

Nahezu identische Zusammensetzung findet man in den Apatiten aus **Glimmerschiefern und Gneisen**. In Ausnahmefällen können die Cl-Gehalte dieser Apatite bis zu 3 Mol-% erreichen.

Verschiedentlich wird in der Literatur (BIGGAR, 1966; BURRI et al., 1935) darauf hingewiesen, daß sich OH-Apatite vornehmlich in **Talk-Glimmer-Schiefern** bilden sollten. In dieser Arbeit wurden zwei Apatite aus solchen Vorkommen analysiert. Die OH-Komponente erreicht jedoch lediglich einen molaren Anteil von jeweils 15 %, bei gleichzeitig großen Defiziten in der Summe $[(F+OH+Cl) < 100]$.

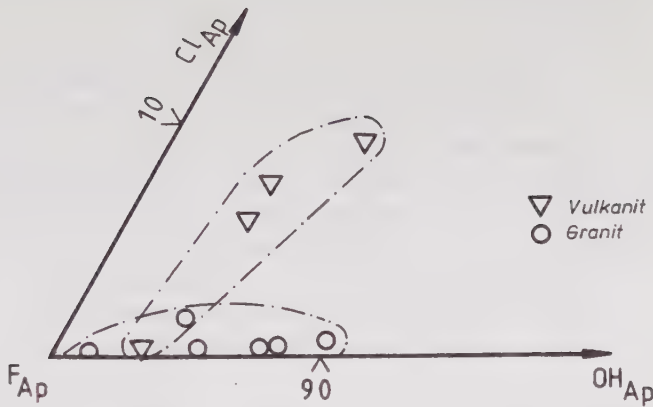


Abb. 43a: Ausschnitt aus einem F_{Ap} - OH_{Ap} - Cl_{Ap} -Dreiecksdiagramm mit eingezeichneten Analysenpunkten

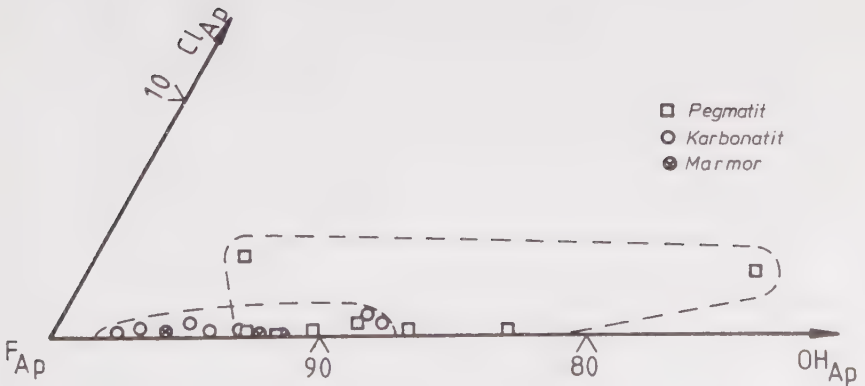


Abb. 43b: Ausschnitt aus einem F_{Ap} - OH_{Ap} - Cl_{Ap} -Dreiecksdiagramm. Die eingezeichneten Analysenpunkte sind z.T. rechnerisch ermittelt ($F+OH+Cl$) > 100
 → ($F+OH+Cl$) = 100, sofern sie "Überbesetzung" aufweisen.

7. Experimentelle Untersuchungen

Im Kapitel 5.3.3. wurde darauf hingewiesen, daß ein Großteil der untersuchten Apatite aus Metamorphiten des Moldanubikums als ehemaliger sedimentärer Detritus aufgefaßt werden kann. Aufgrund der Fluorgehalte kann man diese Apatite zwischen granitische und dioritische Apatite einordnen. Dennoch kann damit nicht auf eine eindeutige Herkunft der (ehemals magmatischen ?) Apatite geschlossen werden, da Einflüsse wie die Verwitterung bei der Sedimentation nicht erfaßt sind. Mögliche Veränderungen der F-, Cl- und OH-Konzentrationen der Apatite im wässrigen Milieu mit unterschiedlichem F- und Cl-Angebot bei niedrigen Temperaturen werden durch Austauschversuche getestet.

Die F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite aus metamorph überprägten Gesteinen lassen auf keine Abhängigkeit vom Metamorphosegrad schließen (Kap. 5.3.2. und 5.3.3.). Durch trockenes Erhitzen verschiedener Apatite ist die Bindungsfestigkeit der einwertigen Anionen im Apatitgitter nochmals überprüft worden.

7.1. Austauschversuche im wässrigen Milieu

Als Material zur Untersuchung diente der in ausreichender Menge vorhandene Apatit von Durango/Mexiko (Proben-Nr. 114b). Aus der Gesamtmenge der Probe wurden die klarsten Kristalle ausgesucht, zertrümmert und in der Achاتمühle gemahlen. Die Korngröße der Bruchstücke variierte zwischen $\sim 10 \mu\text{m}$ und $45 \mu\text{m}$. Jeweils 2 g des Probenpulvers wurde in NaCl- und NaF-Lösungen (pH = 6 - 7) unterschiedlicher Konzentrationen (0,001 - 0,1 Mol) gegeben und bei Raumtemperatur als auch bei 50°C unterschiedlich lange (6 Monate bis 2 Jahre) in

Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Für die Versuchsreihe bei einer Temperatur von 100°C wurden die Proben und Lösungen in Stahlbomben gefüllt und in Autoklaven bei einem CO_2 -Druck von 80 atm gelagert.

Die Analysen der F-, Cl- und OH-Konzentrationen zeigten nach entsprechender Versuchsdauer innerhalb des analytischen Fehlers der Einzelmessung keine Abweichungen von der Ausgangszusammensetzung des untersuchten Apatits ($\text{F}_{91}\text{OH}_5\text{Cl}_6$ -Apatit). Dies bedeutet, daß selbst bei "extremen Bedingungen" (Expositionszeit länger als 2 Jahre, hohes F- bzw. Cl-Angebot, Temperatur 100°C) kein Austausch an einwertigen Anionen im Apatitgitter erfolgte. Unter den gegebenen Bedingungen stellte sich also kein neues Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase ein.

Aufgrund der thermodynamischen Berechnungen von STORMER & CARMICHAEL (1971) hätte man am ehesten einen Austausch der Cl- durch die F-Komponente im Apatit erwarten können. VALYASHKO et al. (1968) untersuchten die Löslichkeit von Apatit in wässrigen Systemen in einem Temperaturintervall von $25 - 300^{\circ}\text{C}$. Das Löslichkeitsprodukt der Apatite ist insgesamt betrachtet sehr gering und sinkt in der Reihenfolge Chlor-, Hydroxyl- und Fluor-Apatit. Die Möglichkeit, daß hydrothermale Lösungen Komponenten von Apatit herauslösen und wegtransportieren können, erniedrigt sich nach VALYASHKO zusätzlich bei höheren Temperaturen des Untersuchungsbereiches.

LATIL & MAURY (1977) erweiterten den Temperaturbereich der Untersuchungen unter hydrothermalen Bedingungen von 300°C auf 600°C . Austauschversuche in Apatiten in einem Milieu mit genügendem F-Angebot zeigten, daß sowohl Chlor- als auch Hydroxyl-Apatit nahezu vollständig in Fluor-Apatit umgewandelt werden. Dagegen liefen die Reaktionen, unter umgekehrten Vorzeichen, nicht oder nur unvollständig ab (Abb. 44).

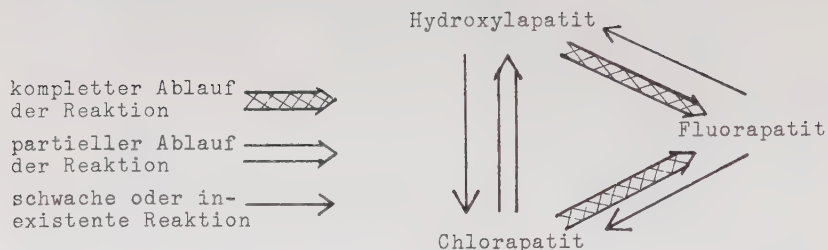


Abb. 44: Reaktionsschema von Apatiten unter hydrothermalen Bedingungen (300 - 600°C, 1kb) nach LATIL & MAURY (1977).

In Apatiten mit geringen Cl-Komponenten nimmt die Austauschrate stark ab. Beim Apatit von Durango ($F_{90}OH_5Cl_5$ -Apatit) konnten die Autoren, unter den Versuchsbedingungen ("ausreichendes" Fluorangebot, $P = 1kb$, $T = 600^\circ C$, Einwirkungsdauer: 3 Wochen), keinerlei Ersatz des Cl-Ions durch Fluor feststellen.

Im Gegensatz zu dem Austauschverhalten der Apatite steht das der Schichtsilikate: FARZANEH (1979) bestimmte an Biotiten, Muskoviten und Phlogopiten F-Verluste bis zu 2 % relativ zum Ausgangsgehalt. Die Versuchsbedingungen waren mit denen in dieser Arbeit gewählten nahezu identisch.

7.2. Bestimmung der F-, Cl- und H_2O -Verluste bei anhydri-schem Erhitzen

Für die Untersuchungen wurden 3 Apatite mit unterschiedlichen Gehalten an einwertigen Anionen ausgewählt:

Probe Nr. 140c : $F_{16}OH_{30}Cl_5$ □ 49-Apatit

Probe Nr. P 29 : $F_{81}OH_7Cl_{12}$ □ 10-Apatit

Probe Nr. 114c : $F_{90}OH_5Cl_6$ -Apatit

Zum Vergleich wurden noch 2 Biotitproben untersucht.

Die Proben wurden eingewogen und im vorgeglühten Keramiktiegel 2 Stunden bei entsprechenden Temperaturen im Muffelofen gelagert. Zur Kontrolle wurden anschließend die Gewichtsverluste bestimmt (es sei darauf hingewiesen, daß aus den genannten Gründen, Kap. 4.2.4., die jeweiligen Gewichtsverluste nicht exakt den nachgewiesenen Verlusten der Summe $F + Cl + OH$ entsprachen).

Die Abbildungen 45 - 47 zeigen, daß die Biotite im Vergleich zu den Apatiten bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen die gittergebundenen einwertigen Anionen abgeben. Sowohl für die Biotite als auch für die Apatite gilt, daß das Fluor die höchste Bindungsfestigkeit im jeweiligen Gitter aufweist. Die F-Verluste der Apatite nach dem Erhitzen auf $1050^{\circ}C$ liegen zwischen 0 und 6 % relativ zum Anfangsgehalt. Die Verluste an Cl und H_2O schwanken bei den Apatiten zwischen 7 - 40 bzw. 10 - 100 %. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei Temperaturen bis $800^{\circ}C$ die Abgabe der 3 bestimmten Elemente praktisch vernachlässigbar ist.

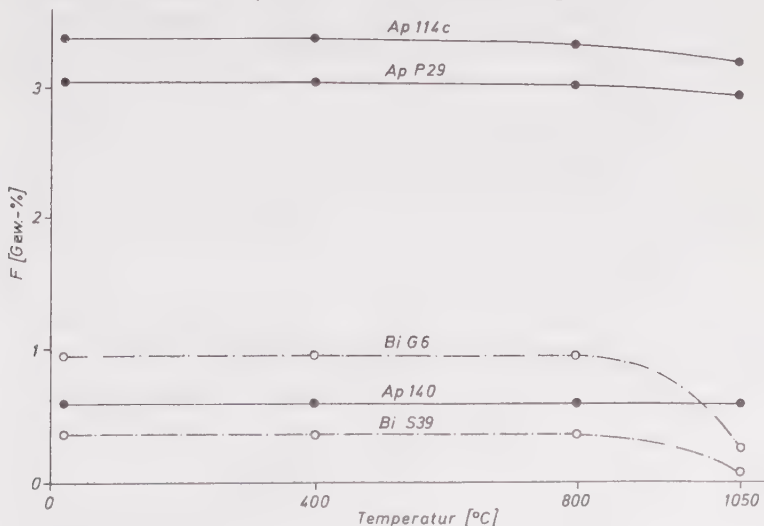


Abb. 45: Fluor-Abgabe in Apatiten (durchgezogene Linie) und Biotiten (Strichpunktlinie) bei steigenden Temperaturen.

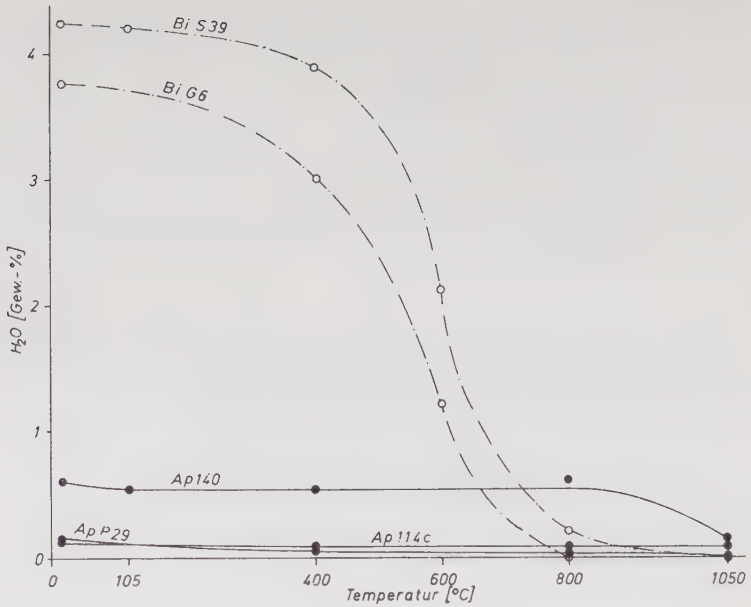


Abb. 46: H₂O-Abgabe in Apatiten (Ap) und Biotiten (Bi) bei steigenden Temperaturen

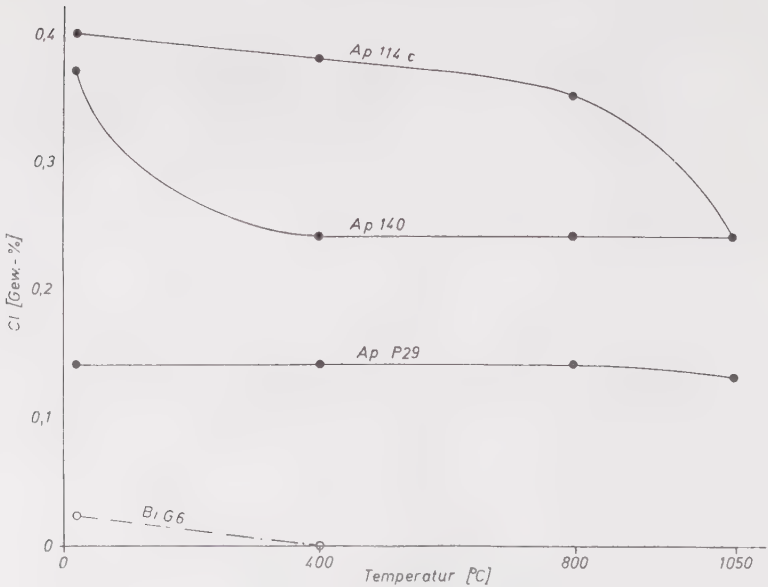


Abb. 47: Cl-Abgabe von Apatiten (Ap) und Biotit (Bi) bei steigenden Temperaturen

Lediglich eine Apatitprobe (140) verliert bereits beim Erhitzen auf 400°C hohe Konzentrationen an Chlor (35 % des Ausgangsgehaltes). Weiteres Erhitzen auf 1050°C bewirkt allerdings keine weitere Steigerung des Chlor-Austriebs (Abb. 47). Bei dem untersuchten Material handelt es sich um einen umgewandelten Cl-Apatit des Vorkommens Bamble/Norwegen mit instabiler monokliner Symmetrie. Nach PRENER (1967) liegt der Umwandlungspunkt eines Apatits von monokliner zur hexagonalen Symmetrie bei 200°C. Gleichzeitig weist der untersuchte Apatit eine F-Komponente von 15,7 Mol-% auf, die nahe an der kritischen Grenze von 16 Mol-% liegt, nach der nach PRENER eine stabile hexagonale Apatitstruktur möglich sein sollte. Es ist daher anzunehmen, daß dieser Apatit beim Erreichen der 400°C bereits in stabilerer Form vorliegt und daher keine weiteren Cl-Verluste ermöglicht werden.

Die im Vergleich zu Cl- und OH- geringen F-Verluste aller Apatite lassen sich auf die größere Affinität des Fluors zu den umgebenden Ca-Ionen zurückführen.

Die untersuchten Apatitpräparate variieren bezüglich ihrer Korngrößen. Während die gemahlten Proben 140 und 114c Korngrößen von $\leq 45 \mu\text{m}$ aufweisen, besteht die Probe P 29 aus Körnern mit einer Größe von 100 - 150 μm . Durch den annähernd parallelen Verlauf der Verlustkurven sind Korngrößeneffekte auszuschließen.

Die gewählten Temperaturbereiche der Versuche liegen deutlich unter dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von Apatit ($\sim 1600^\circ\text{C}$). FISHER & VOLLBORTH (1960) erzeugten durch Erhitzen von Morinit unter Atmosphärendruck Apatit, welcher im Bereich von 400 - 850°C stabil blieb. Bei weiterer Steigerung der Temperatur entstand Whitlockit (die Phasenumbildungen wurden durch die Bestimmung der Gitterkonstanten überprüft). Die von den Autoren festge-

stellte relativ geringe thermische Stabilität des Apatits kann jedoch auf starke Verunreinigungen des Ausgangsmaterials und des Apatits an Na, Al und Überschuß-Fluor zurückgeführt werden ("Nafal-Apatit"). Stöchiometrischer F-Apatit blieb dagegen auch bei einer Temperatur von 1000°C stabil. Nach BAYER & WIEDEMANN (1985) bricht die Apatit-Struktur unter Atmosphärendruck erst bei einer Temperatur von 1200°C unter Bildung von Whitlockit (Tricalciumphosphat) zusammen.

8. Zusammenfassung

Der in den meisten Gesteinen akzessorische Apatit zeichnet sich durch die oftmals beschriebene Diadochie seiner einwertigen Anionen aus. Fluor-, Chlor- und Hydroxyl-Konzentrationsbestimmungen weisen einen Zusammenhang mit der Petrogenese nach.

Die Ausbeute der aus Gesteinen separierten Apatite hängt weniger vom modalen Apatitgehalt des jeweiligen Gesteines als vielmehr von der Größe der Körner und der Art der Einlagerung im Gefügeverband ab. Die Umrechnung des P_2O_5 -Gehaltes der Gesteine auf die modalen Apatitgehalte ergibt, daß nahezu der gesamte Phosphatgehalt der Gesteine in den Apatiten gebunden ist.

In der Literatur wird häufig die bedeutende Aussagekraft der Halogenid-Hydroxyl-Verhältnisse des Apatits für die Genese magmatischer Gesteine erwähnt; doch weisen bisherige Arbeiten oftmals Unzulänglichkeiten in der analytischen Bestimmung dieser Elemente auf, so daß eindeutige Aussagen fehlen. Deshalb wurden speziell für die Analytik von Phosphaten bewährte moderne Analysenverfahren überprüft und falls nötig modifiziert. Fluor wurde mit der ionenselektiven Elektrode, Chlor spektralphotometrisch bestimmt. Als Aufschlußverfahren sind sowohl das Lösen in Salpetersäure als auch die Pyrohydrolyse geeignet; der HNO_3 -Aufschluß zeigt jedoch bessere Reproduzierbarkeit.

H_2O wurde nach vorausgehender Freisetzung durch Pyrohydrolyse mittels KARL-FISCHER-Titration bestimmt. Die Richtigkeit der Analysenmethoden wurde an internationalen Referenzproben überprüft. Bei der Chlorbestimmung wurde mangels zuverlässiger Werte von Referenzproben auf ein weiteres Analysenverfahren (ionenselektive Cl^- -Elektrode) zurückge-

griffen. Die Genauigkeit der jeweiligen Bestimmungsmethoden erwies sich, gemessen an der Variation der Gehalte der untersuchten Proben, als vollkommen ausreichend.

Die F-Gehalte der Apatite **einzelner** differenzierter Plutone des Moldanubikums Nordostbayerns sind mit der Azidität der Muttergesteine positiv korreliert, dagegen nehmen die Cl- und OH-Gehalte der Apatite mit zunehmender Differentiation ab. Die teilweise recht hohen F/Cl- und F/OH-Verhältnisse der untersuchten Apatite bestätigen die experimentellen Untersuchungen von KOSTER VAN GROOS & WYLLIE (1968, 1969), die eine größere Löslichkeit von Fluor gegenüber Chlor und H₂O in silikatischen Schmelzen nachwiesen. Die Überprüfung der Kornformen der Apatitpräparate ergab vorwiegend niedrige Längen/Breiten-Verhältnisse. Dies ist nach den Kriterien von WYLLIE, COX & BIGGAR (1962) als Indiz zu werten, daß die untersuchten Apatite bei der Kristallisation im Gleichgewicht mit der Schmelze lagen.

Eine positive Korrelation der F-Gehalte der Apatite mit der Azidität der Muttergesteine ergibt sich auch bei der Zusammenfassung der **verschiedenen magmatischen Komplexe** Nordostbayerns. Das Einbauverhalten von Fluor in Apatiten ist demnach auf das prinzipielle Verhalten von Fluor in silikatischen Schmelzen zurückzuführen: Starke Retention des Fluors in der Schmelze mit kontinuierlichem Anstieg der F-Aktivität bei Zunahme des SiO₂-Gehaltes der Schmelze. Apatite geben besser Unterschiede bei niedrigen F-Aktivitäten, Biotite hingegen bei hohen F-Aktivitäten wieder. Im Gegensatz zu Fluor sind die Cl- und OH-Gehalte der Apatite nicht, wie nach KIND (1939) zu erwarten, negativ mit der Azidität der verschiedenen Gesteinstypen korreliert. Vielmehr weisen Apatite aus sauren Magmatiten teilweise höhere Cl- und OH-Konzentrationen auf als Apatite

aus basischen Magmatiten. Zudem sind die Cl-Gehalte von Apatiten aus späten Kristallisationsprodukten sehr stark erniedrigt. Infolgedessen spiegeln die Apatite das Verhalten von Chlor in der silikatischen Schmelze wider, wie es aufgrund von experimentellen Untersuchungen (CARMICHAEL et al., 1974) prognostiziert wurde, d.h. die Chlor-Löslichkeit nimmt mit zunehmender Si-Aktivität ab, wobei sich Chlor in einer wässrigen Phase anreichert und das Magma verläßt bzw. in eine separate NaCl-Schmelzphase geht. Damit kann das berechnete Defizit der Mineralkonzentration gegenüber der Gesamtgesteinskonzentration in der Cl-Stoffbilanzierung erklärt werden.

Das Einbauverhalten von Fluor und Hydroxyl in Mineralen ist nach verschiedenen Autoren vor allem thermodynamisch begründet. Das von STORMER & CARMICHAEL (1971) entwickelte Apatit-Biotit-Geothermometermodell wurde auch in dieser Arbeit auf einige Mineralpaare angewandt. Die ermittelten Relativtemperaturen stehen in guter Übereinstimmung mit den geologischen Verhältnissen, einer Abnahme der Temperatur von basischen zu sauren Gesteinstypen; jedoch sind die ermittelten Absoluttemperaturen für intermediäre und saure Gesteine zu niedrig.

Vorstellungen über die postmagmatischen Einflüsse auf die Halogenid- und Hydroxyl-Gehalte der Apatite beruhen bisher lediglich auf Vermutungen. Die F-, Cl- und OH-Konzentrationen der hier untersuchten Apatite aus metamorph überprägten Orthogesteinen stimmen mit denen der magmatischen Apatite überein. Der dort beschriebene Trend findet sich auch in den metamorph überprägten Gesteinen wieder. Dieser Umstand geht auf den primären Einbau von Halogenid- und Hydroxyl-Ionen in Apatit zurück. F-, Cl- und OH-Gehalte der Apatite einer metamorphen Zonenfolge paragenen Ausgangsmaterials hängen nicht vom Metamorphosegrad ab.

Die Resultate legen den Schluß nahe, daß die Konzentration der gittergebundenen einwertigen Anionen der Apatite während der Metamorphose nicht verändert wurden. Einfache experimentelle Untersuchungen (anhydrisches Erhitzen, Austauschversuche in wässrigen Lösungen) unterstreichen die große Stabilität der Apatite aufgrund der hohen Bindungsfestigkeit der Fluorid-, Chlorid- und Hydroxyl-Ionen.

Zahlreiche weitere Apatitpräparate unterschiedlicher Genese und Herkunft wurden analysiert, um der Frage nach der vollkommenen Mischbarkeit der einwertigen Anionen in der Apatitstruktur nachzugehen. Die Mehrzahl der Apatite besitzt eine stöchiometrische Besetzung der Halogenidplätze; doch sind auch deutliche Abweichungen von der Vollbesetzung ersichtlich. Die Unterbesetzung der einwertigen Anionenplätze kann zum Teil auf Umwandlungen durch Metamorphose oder Verwitterung zurückgeführt werden, wie dies ganz deutlich die relativ instabilen Cl-Apatite zeigen. Diese verlieren Chlor, welches nur teilweise durch Fluor und Hydroxyl ersetzt wird. Ein Großteil der Apatite mit rechnerisch ermittelter Unterbesetzung stammt aus frischen Gesteinen. Die Minderbefunde an Fluor, Chlor und Hydroxyl dieser Apatite sind umso größer, je basischer die magmatischen Muttergesteine sind. Das Phänomen findet die beste Erklärung im Ersatz der Halogenide und des Hydroxyls durch Sauerstoff. Diese Ansicht wurde aufgrund experimenteller Arbeiten (WONDRATSCHEK, 1963) und aufgrund analytischer Untersuchungen von natürlich gebildeten Apatiten (YOUNG & MUNSON, 1966) bereits mehrmals vertreten. Gegenüber vollbesetzten Apatiten haben Apatite mit rechnerisch ermittelten Überbesetzungen erniedrigte P_2O_5 -Gehalte. In diesen Apatiten konnten auch CO_2 -Konzentrationen bis zu 1,2 Gew.-% nachgewiesen werden. Die Variationsdiagramme zeigen negative $P_2O_5/(F+Cl+OH)$ - und CO_2/P_2O_5 -

Korrelationen; zugleich korreliert CO_2 mit $(\text{F}+\text{Cl}+\text{OH})$ signifikant positiv. Die Abhängigkeiten können gut mit einer gekoppelten Substitution $\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{F}^-$ erklärt werden. Dieser Austausch erhält sowohl die tetraedrische Koordination als auch das Ladungsgleichgewicht, und es lassen sich sogenannte Karbonatapatite mit der chemischen Formel $\text{Ca}_{10} [(\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3\text{F})_x] (\text{F},\text{OH},\text{Cl})_2$ ausdrücken.

Die Darstellung der Analysenwerte der untersuchten Apatite im F-OH-Cl-Dreiecksdiagramm läßt auf keine vollkommene Mischbarkeit schließen. Die Mischbarkeit an der F-OH-Kante endet bei maximalem OH-Gehalt von 20 Mol-%. Der häufig geäußerten Ansicht der Existenz von OH-Apatit in Gesteinen muß widersprochen werden. Die in der Literatur beschriebenen OH-Apatite wurden zudem mit Analysenverfahren untersucht, die sich bei kritischer Betrachtung als äußerst bedenklich erweisen. Dagegen bestätigt sich das nach verschiedenen Autoren seltene Auftreten von Cl-Apatit. Nahezu reine F-Apatite mit meist geringen Einbauraten von OH und Cl herrschen vor. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten (STORMER & CARMICHAEL, 1971; LATIL & MAURY, 1977), welche aufzeigen, daß Fluor affiner zum zweiwertigen Calcium ist als Chlor und Hydroxyl.

9. Literaturverzeichnis

- ABBEY, S. (1975): SY-2, SY-3 and MRG-1: A report on the collaborative analysis of three Canadian rock samples for use as certified reference materials.- National Mineral Research Program MRP/MSC, 75-132
- ABBEY, S. (1980): Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals.-Geolog. Survey of Canada, Paper 80-14
- ABBEY, S. (1981): The search for "best values" - A study of three Canadian rocks.- Geost. Newsl. 5, 13-26
- ABBEY, S. (1983): Studies in "standard samples" of silicate rocks and minerals 1969-1982, Geolog. Survey of Canada, Paper 83-15
- ABBEY, S., GILLIESON, A.H. & PERRAULT, G. (1979): Reference materials.- Rock samples SY-2, SY-3, MRG-1; CANMET Report 79-35
- ALTSCHULER, Z.S., CISNEY, E.A. & BARLOW, I.H. (1953): X-ray evidence of the nature of carbonate-apatite.- Amer. Mineral. 38, 328
- AMES, L.L. (1959): The genesis of carbonate-apatite.- Econ. Geol. 54, 829-841
- ANDERSON, A.T. (1974): Chlorine, sulfur and water in magmas and oceans.- Geol. Soc. Am. Bull. 85, 1485-1492
- AOKI, K., ISHIWAKA, K. & KANISAWA, S. (1981): Fluorine geochemistry of Basaltic Rocks from continental and oceanic Regions and Petrogenetic Application.- Contrib. Miner. Petr. 76, 53-59
- AOKI, K. & KANISAWA, S. (1979): Fluorine contents of some hydrous minerals derived from upper mantle and lower crust.- Lithos 12, 167-171

- BAADSGAAR, D.M. & SANDELL, E.B. (1954): Photometric determination of phosphorous in silicate rocks.- Anal.Chim. Acta 11, 183-187
- BACQUET, G., VOQUANGTRUONG, BONEL, G. & VIGNOLES, M. (1980): Résonance paramagnétique électronique du centre F dans les fluorapatites carbonatées de type B.- Journ. Solid State Chem. 33, 189-195
- BAILEY, J.C. (1977): Fluorine in granitic rocks and melts: a review.- Chem. Geol. 19, 1-42
- BALLO, Y u. P., KODAKSA, N.A. & SULTANOVA, I.G. (1977): Ultrarot-Spektren der Phosphorite aus einigen Lagerstätten.- Zh.Prikl. Khim. 40, 1198-1201 (russ.), zitiert in Zbl. Mineralogie 957, 1977
- BANKS, N.G. (1976): Halogen content of igneous minerals as indicators of magmatic evolution of rocks associated with the ray porphyry copper deposit, Arizona.- Journ. Research U.S. Geol. Survey 4, 91-117
- BARLOW (1950): Chemical analyses of fluorapatite from Cero de Mercado, Durango, Mexico.- unpubliziert, zitiert in YOUNG et al. (1969)
- BAUMHAUER, H. (1908): Über die Brechungsexponenten und die Doppelbrechung des Apatits von verschiedenen Fundorten. - Zeitschr. Kristallogr. 45, 555-568
- BEEVERS, C.A. & McIntyre, D.B. (1946): The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone material.- Miner. Mag. 27, 254-257
- BEHNE, W. (1953): Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. - Geochim. et Cosmochim. Acta 11, 183-187

- BELOV, N.V. (1939): On some isomorphic substitutions in the apatite group.- Compt. Rend., Doclady, Ac. sci. U.S.S.R. 22, 89-92; zitiert in Jb. f. Miner. 1940, Ref. I
- BENJAMIN, R.E.U. (1971): Recovery of heavy liquids.- Amer. Mineral. 56, 613-619
- BERZELIUS (1788), zitiert in VASILEVA (1957) S.825
- BESWICK, A.E. & CARMICHAEL (1978): Constraints an mantle source compositions imposed by phosphorus and the rare-earth elements.- Contrib. Miner. Petr. 67, 317-330
- BHATNAGAR, V.M. (1968): Infrared spectra of mineral apatites.- Bull. Soc. fr. Min. Cryst. 91, 90-91
- BHATNAGAR, V.M. (1969): The melting points of synthetic apatites. - Miner. Mag. 37, 527-528
- BIGGAR, G.M. (1966): Experimental studies of apatite crystallization in parts of the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at 1000 bars.- Miner. Mag. 35, 1110-1122
- BIGGAR, G.M. (1967): Apatite compositions and liquidus phase relationships on the join $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaF}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ from 250 to 4000 bars.- Miner. Mag. 36, 539-564
- BIRCH, W.D. (1980): Mineralogy of vesicles in an olivine leucite at Cosgrove, Victoria, Australia.- Miner. Mag. 43, 597-603
- BLATTNER, P. (1980a): Chlorine-Enriched Leucogabbro in Nelson and Fiordland, New Zealand.- Contrib. Miner. Petr. 72, 291-296

- BLATTNER, P. (1980b): Chlorine and fluorine in apatite, biotite and hornblende of basic charnockites from Kon-dapalli, India.- N. Jb. Miner. Mh. 6, 283-288
- BLATTNER, P. & BLACK, P.M. (1980): Apatite and scapolite as petrogenetic indicators in granulites of Milford Sound, New Zealand.- Contrib. Miner. Petr. 74, 339-348
- BLOKH, A.M., DAGEVA, I.V. & MESHCHANKINA, V.J. (1978): Apatit-mineralisation in den Sandsteinen der Sukhtinskaya - Schichtfolge der Chul'manskaya-Senke (Ostsibirien).- Izuchem. Stroen. Faz. Sostav. Mineral. 48-55, Moskau (russ.) in: Zbl. Mineralogie 1978, Nr. 2925, S.810
- BOYLE, R.V. (1961): The geology, geochemistry, and origin of the gold deposits of Yellow-knife district.- Geolog. Survey of Canada Memoir 310
- BOLDYREV, A.K. (1931): Les apatites de Lebiajia et du Mont Wyssokaya dans l'Oural.- N. Jb. Miner. I, 251-252
- BREDIG, M.A. (1933): Zur Apatitstruktur der anorganischen Knochen und Zahnschmelze.- Zeitschr. physiol. Chemie 216, 239
- BREDIG, M.A., FRANCK, H.H. & FULDNER, H. (1933): Beiträge zur Kenntnis der Kalk-phosphorsäure Verbindungen II. - 2. Elektrochem. 39, 959-969. zitiert in: N. Jb. Miner. 1935, 243-244
- BRÖGGER, W.C. & BÄCKSTRÖM, H. (1888): Über den Dahllit ein neues Mineral von Ödegarden, Bamle, Norwegen. Öfversigt K. Vet.-Akad. Förhandl. (Stockholm) 45, 493-496. zitiert in: N. Jb. Miner. II 1890, 223

- BROWN, G.M. & PECKETT, A. (1977): Fluorapatites from the Skaergaard intrusion, East Greenland.- *Miner. Mag.* 41, 227-232
- BÜSCH, W. (1966): Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald.- *N. Jb. Miner. Abh.* 104, 190
- BUKANOV, V.V. (1961): Apatite from alpine-type veins in the Polar Urals.- *Zap. Vses. Mineral. Obskch.* 90, 591-598, zitiert in Mc CONNELL (1973)
- BURNHAM, C.W. (1967): Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 34-76, (editor H.L. BARNES)
- BURNHAM, C.W. (1974): $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ solutions: a thermodynamic model for hydrous magmas.- *Bull. Soc. fr. Min. Cryst.* 97, 223-230
- BURNHAM, C.W. (1975): Water and Magmas, a mixing model.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* 39, 1077-1084
- BURRI, C., JAKOB, J., PARKER, R.L. & STRUNZ, H. (1935): Über Hydroxylapatit von der Kemmelton, bei Hospenthal (Kt. Uri). - *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.* 15, 327-399
- GAMMANN, K. (1977): Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden.- Berlin (Springer)
- CARLSTRÖM, D. (1968): Mineralogical carbonate containing apatites. Unpublished manuscript, zitiert in Mc CONNELL (1973) S.44
- CARMICHAEL, I.S.E., TURNER, E.J. & VERHOOGEN, J. (1974): *Igneous Petrology*.- (Intern. Ser. in the Earth and Planetary Science) New York: Mc Graw-Hill

- CHAPPELL, B.W. & WHITE, A.J.R. (1974): Two contrasting granite types.- *Pac. Geol.* 8, 173-174
- CHATTERMOLE, P.J. & FUGE, R. (1969): The abundances and distribution of fluorine and chlorine in a layered intrusion at Rhiw, North Wales.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* 33, 1295
- CHERNYSHEVA, YR.A., PETROV, L.L. & CHERNYSHEV, L.V. (1976): Distribution of fluorine between coexisting phlogopite and apatite in carbonatites and the behaviour of fluorine in the carbonate-forming process.- *Geoch. Int.* 13, 14-22 (transl. from *Geokhimiya* 5, 659-668, 1976)
- COORAY, P.G. (1970): A carbonate-bearing fluor-chlor-hydroxyl-apatite from Matale, Ceylon.- *Amer. Mineral.* 55, 2038-2041
- CORRENS, C.W. (1956): The geochemistry of the halogens.- *Physics and chemistry* 1, 181-233
- CORRENS, C.W. (1957): Über die Geochemie des Fluors und Chlors.- *N. Jb. Miner. Beil. Bd. (Abb.)* 91, 239-257
- CRUFT, E.F. (1966): Minor elements in igneous and metamorphic apatite.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* 30, 375-398
- CRUFT, E.F., INGAMELLS, C.O. & MUYSSON, I. (1965): Chemical analysis and the stoichiometry of apatite.- *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 29, 581-597
- DAMOUR, A.A. (1856): Sur l'hydro-apatite, espece mineral.- *Annales des mines* 10, 65-68, zitiert in Mc CONNELL (1938)

- DAUBREE, A. (1851): Experiences sur la production artificielle de l'apatite, de la topaze, et de quelques autres metaux fluoriferes.- Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 32, 625. Zitiert in DEER, HOWIE & ZUSSMAN (1962)
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, I. (1962): Rock-Forming Minerals 5, 323-338.- London: Longmans, Green & Co.
- DUFF, E.I. (1971): Orthophosphates. Part V.- I. Chem. Soc.(A). 1895-1898
- ELSSNER, W. (1913): Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig, N.F. 55, Diss.- Zitiert in MEHMEL (1930)
- EITEL, W. (1958): Structural conversions in crystalline systems and their importance for geological problems.- Geol. Soc. Am. Spec. Paper 66
- EKSTRÖM, T.K. (1972a): The Distribution of Fluorine among some coexisting Minerals.- Contrib. Miner. Petr. 34, 192-200
- EKSTRÖM, T.K. (1972b): Coexisting scapolite and plagioklasen from two iron formations in northern Sweden.- Lithos 5, 175-185
- EKSTRÖM, T.K. (1973): Synthetic and natural chlorine-bearing apatite.- Centr. Miner. and Petr. 38, 329-338
- ELLIOTT, I.C., MACKIE, P.E. & YOUNG, R.A. (1973): Monoclinic hydroxyapatite.- Science 180, 1055-1057
- ELLIS, A.I. & MAHON, W.A.I. (1964): Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions.- Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 1323

- ENGEL, A.E.I. & ENGEL, C.G. (1962): Hornblendes formed during progressive metamorphism of amphibolites, north west Adirondock Mountains, New York.- Geol. Soc. Am. Bull. 72, 1493
- EVANS, H.T., APPLEMAN, D.E. & HANDWERKER, D.S. (1963): The least squares refinement of crystal unit cells with powder diffraction data by automatic computer indexing method.- Am. Cryst. Assoc. Program and Abs. 1963 Ann. Mtg., E-10, p.42-43, zitiert in YOUNG et al. (1969)
- FARZANEH, A. (1979): Analytik, Verteilung und Verhalten des Fluors am Beispiel ausgewählter Gesteine und Minerale aus Ostbayern.- Diss. München
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977a): Quantitative Hydroxyl- und H₂O-Bestimmungsmethode für Minerale, Gesteine und andere Festkörper.- Fresenius Z. Anal. Chem. 287, 43-45
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977b): Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode.- Chem. Geol. 20, 295-305
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1978): Pyrohydrolysis for the rapid determination of chlorine traces in silicate and non-silicate minerals and rocks.- Fresenius Z. Anal. Chem. 292, 293
- FARZANEH, A., TROLL, G. & NEUBAUER, W. (1979): Rapid determination of boron traces in silicate materials.- Z. Anal. Chem. 296, 383
- v. FELLEBERG, T. (1927): Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. XI. Zur Geochemie des Jods, II.- Biochem. Z. 187, 1; zitiert in FUGE (1974)

- FILIPISHIN, F.L., MINEEV, D.A., BUTLER, A.S. & KATAEVA, Z.T.
(1981): Monokliner Chlorapatit in den Magnesia-Skarnen des Aldanschildes (Ostsibirien). - Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Geol. Razv. 3, 1038 (russ.), Zitiert in Zbl. Mineralogie 1981, 385, Nr. 1764
- FISHER, I.D. & VOLLBORTH, A. (1960): Morinite-Apatite-Whitlockite. - Amer. Mineral. 45, 645-667
- FLANAGAN, F.I. (1973): 1972 values for international geochemical reference samples. - Geochim. et Cosmochim. Acta 37, 1189-1200
- FLANAGAN, F.I. (1975): Author's reply to critical comment - 1972 values for geochemical reference samples. - Geochim. et Cosmochim. Acta 39, 537-540
- FLANAGAN, F.I. (1979): 1972 compilation of data on USGS standards - U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 840, 131-183
- FLEISCHER, R.L. & PRICE, P.B. (1964): Techn. for Geol. Dating of Minerals. - Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 1705-1714
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W.O. (1963): Some problems of the geochemistry of fluorine-studies in analytical geochemistry. - Royal Soc. Canada Spec. Publ. N6, 58-75
- FOMINYKH, V.G. (1974): Fluorine and chlorine in the coexisting apatites and amphiboles in the rock and ores of the titanomagnetite deposits of the Urals. - (russ.) Geokhimiya 3, 484-486 - engl. in: Geoch. Int. 1974, 354-356
- FORCHHAMMER, G. (1854): Über künstliche Bildung von kristallinen Apatit. - Liebigs Ann. 1854, 77 und 322

- FRIETSCH, R. (1974): The occurrence and composition of apatite.- Sveriges Geol. Unders. C68, 3-49
- FRÖDESEN, S. (1968): Petrographical and chemical investigations of a Precambrian gabbro intrusion, Hålsen, Bamble Area, South Norway.- Norsk geol. tidsskr. 48, 281-306
- FUGE, R. (1974): Chlorine, in: WEDEPOHL (1978), II-2
- FUGE, R. (1977): On the behaviour of fluorine and chlorine during magmatic differentiation.- Contrib. Miner. Petr. 61, 245-249
- FYFE, W.S. (1973): Fluids in the earth's crust.- Development in Geochimica
- GEIGER, T. (1950): Beiträge zum Problem der Karbonatapatite.- Schweiz. Miner. Petr. Mitt. 30, 161-181
- GILLBERG, M. (1964): Halogen and hydroxide contents of micas and amphiboles in Swedish granitic rocks.- Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 495-516
- GLADNEY, S. BURNS, E. & ROELANDTS, I. (1983): 1982 compilation of Elemental Concentrations in eleven United States geological Survey rock standards.- Geost. Newsletter 7, 3-226
- GLUSKOTER, H.I., PIERARD, L.H. & PFEFFERKORN, H.W. (1970): Apatite petrifications in Pennsylvanian shales of Illinois.- Journ. Sed. Petrology 40, 1363-1366
- GOLDINOV, A.L., NOVOSELOV, F.I., ABRAMOV, O.B., LOGINOV, N.D., AFANASENKO, B.B. & BAIBAKOV, P.Yu. (1979): Fluorine balance in the decomposition of apatite by nitric acid and the crystallization of calcium nitrate.- Khim. Prom.-st.(Moscow) 7, 412-413, transl. in: Chemical Abstract (1980) 92, Nr. 43847f

- GOLDSCHMIDT, V.M. (1913): Atlas der Kristallformen.- Heidelberg: Carl Winter's Universitätsbuchhandlung
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954): Geochemistry.- Clarendon Press, Oxford
- GREEN, T.H. & WATSON, E.B. (1982): Crystallization of apatite in natural Magmas under high Pressure, hydrous conditions, with particular reference to "orogenic" rock series.- Contrib. Miner. Petr. 79, 96-105
- GREENLAND, L. & LOVERING, I.F. (1966): Fractination of fluorine, chlorine and other trace elements during differentiation of tholeiitic magma.- Geochim. et Cosmochim. Acta 30, 963-982
- GRUNER, I.W. & Mc CONNELL, D. (1937): The problem of the carbonate apatites. The structure of francolite.- Zeitschr. Kristallogr. 97A, 208-215
- GULBRANDSEN, R.A. (1980): Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies.- U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 700-B, 9-13
- GULBRANDSEN, R.A., KRAMER, I.R., BEATTY, L.B. & MAYS, R.E. (1966): Carbonate-bearing apatite from Faraday Township, Ontario, Canada.- Amer. Mineral. 51, 819-824
- GUPTA, H.K. & BOLTZ, D.F. (1971): Modified spectrophotometric method for the determination of traces of boron using chinalizarine in a sulphuric-acetic acid medium.- Mikrochim. Acta 1971, 577
- HARADA, Z. (1938): Beiträge zur Kenntnis der optischen und chemischen Eigenschaften des Apatits von Kurokura, Kanagawa Präfektur.- Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 4, 11, zitiert in VASILEVA (1957)

- HAUSEN, H. (1929): Die Apatite, deren chemische Zusammensetzung und ihr Verhältnis zu den physikalischen und morphologischen Eigenschaften.- Acta Acad. Åbo, math.-phys. 5, 62, zitiert in Mc CONNELL (1973)
- HAYASHI, S. (1960): Analysis of the crystal structure of fluorapatite by nuclear magnetic resonance.- I. Chem. Soc. Japan, 81, 540-542 (Japanisch mit engl. Zusammenfassung)
- HENDRICKS, S.B., JEFFERSON, M.E. & MOSLEY, V.M. (1932): The crystal structures of some natural and synthetic apatite-like substances.- Zeitschr. Kristallogr. 81, 352-369
- HENTSCHEL, H. (1923): Röntgenographische Untersuchungen am Apatit. - Zentralblatt Mineral. Geol. Paleont. 1923, 609-626
- HILDRETH, E.W. (1977): Magma chamber of Bishop Tuff: Gradients in temperature, pressure and composition.- PhD Thesis, Univ. California, Berkeley 328: Zitiert in NRIAGU & MOORE, 1984, 227
- HOFFMANN, I. (1938): Über Ionen- und Atomfärbung künstlich hergestellter und natürlicher Apatite.- Chemie der Erde 11, 552-575
- HOUNSLOW, A.W. & CHAO, G.Y. (1970): Monocline chlorapatite from Ontario.- Canadian Mineral. 10, 252-259
- HUNTINGTON, H.D. (1979): Kiglapait Mineralogy I: Apatite, biotite and volatiles.- Journ. of Petr. 20, 625-652
- IJLST, L. (1968): A Laboratory Overflow-centrifuge for Heavy Liquid Mineral Separation.- Amer. Mineral. 58, 1088-1093

- IMEOKPARIA, E.G. (1983): Content and Behaviour of Fluorine in Granitic Rocks from the Afu Younger Granite Complex of Central Nigeria.- Chem. d. Erde 42, 173-184
- ITO, I. (1968): Silicate apatites and oxyapatites.- Amer. Mineral. 53, 890-907
- IUPAC-commission (1975): Comments on analytical nomenklatur.- Inf. Bull. IUPAC Append. Provis. Nomencl. Synb. Units, stand. 43: Zitiert in FARZANEH, 1979, 17
- IWASAKI, I. UTSUMI, S. & OZAWA, T. (1952): New Calorimetric Determination of Chloride using Mercuric Thio cyanate and Ferric Ion.- Bull. Chem. Soc. Japan 25, 226
- JACOBS, D.C. & PARRY, W.T. (1973): Geochemistry of biotite from porphyry copper deposits.- Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs, 5, 681-682
- INGAMELLS, C.O. (1978): Standard reference materials in geoexploration and extractive metallurgy research.- Geoanalysis '78 Symposium, Ottawa, May
- JEFFERY, P.G. (1970): Chemical Methods of Rock Analysis.- Anal. Chem. 36
- JOHNS, W.D. & HUANG, W.H. (1967): Distribution of chlorine in terrestrial rocks.- Geochim. et Cosmochim. Acta 31, 35-49
- JULLMANN, H. (1968): Chemische und mineralogische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Apatiten.- Inaugr.-Diss., Gießen (Fotodruck)
- JULLMANN, H. (1970): Hydrothermale Synthesen von Apatiten, ihre optischen und röntgenographischen Eigenschaften.- Fortschr. Mineral. 48, 76-78

- KANISAWA, S. (1979): Content and behaviour of fluorine in granitic rocks, Kitakami mountains, northeast Japan.- Chem. Geol. 24, 57-67
- KAY, M.I. & YOUNG, R.A. & POSNER, A.S. (1964): Crystal structure of hydroxyapatite.- Nature 204, 1050-1052
- KILINC, I.A. & BURNHAM, C.W. (1972): Partitioning of chloride between a silicate melt and a coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars.- Econ. Geol. 67, 231
- KIND, A. (1939): Der magmatische Apatit, seine chemische Zusammensetzung und seine physikalischen Eigenschaften.- Chem. d. Erde 12, 50-81
- KLEE, W.E. (1970): The vibrational spectra of phosphate ions in fluor-apatite.- Zeitschr. Kristallogr. 131, 95-102
- KLEE, W.E. (1974): OH-Ionen in natürlichen Fluorapatiten.- N. Jb. Miner. Mh. 314, 127-143
- KOKUBU, N. (1956): Fluorine in rocks.- Mem. Faculty of Science, Kyushu University, Series C (Chemistry) 2, 95-149
- KORITNIG, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors.- Geochim. et Cosmochim. Acta 1, 89
- KORITNIG, S. (1965): Geochemistry of phosphorus I. The replacement of Si^{4+} by P^{5+} in rockforming silicate minerals.- Geochim. et Cosmochim. Acta 29, 361
- KORITNIG, S. (1970): Phosphorus.- in: WEDEPOHL (1978), II-2

KORITNIG, S. (1972): Fluorine.- in: WEDEPOHL (1978), II-1

KORZHINSKY, D.S. (1955): Outline of metasomatic processes.-
2nd ed. Moskwa: Akad. Nank. S.S.S.R. 1955
(russ.): Zitiert in KORITNIG (1978a)

KOSTER Van GROOS, A.F. & WYLLIE, P.I. (1968): Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaF - H_2O to 4 kilobars pressure.- J. Geol. 76, 50-70

KOSTER Van GROOS, A.E. & WYLLIE, P.I. (1969): Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaCl - H_2O at one kilobar pressure, with petrological applications.- J. Geol. 77, 581-605

KOSTETSKAYA, Ye.V., PETROV, L.L., PETROVA, Z.I. & MORDINOVA, V.I. (1969): Distribution of beryllium and fluorine and correlation between their contents in the minerals and rocks of the Dzhida paleozoic granitoid complex.- Geoch. Int. 6, 72

KOZLOV, V.D. (1974): The sequence of phases and facies in the massifs of rare-metal granites in Transbaikalia and the problem of their ore-bearing capacity.- In: M. Stanprok (Editor), Metallization Associated with acid Magmatism. 1, Geol. Survey, Prague 201-205

KREIDLER, E.R. & HUMMEL, F.A. (1970): The crystal chemistry of apatite: structure fields of fluor- and chlor-apatite.- Amer. Mineral. 55, 170-184

KRETZ, R. (1961): Applications of Thermodynamics to coexisting minerals.- J. Geol. 69, 361-387

KURODA, P.K. & SANDELL, E.B. (1953): Chlorine in igneous rocks.- Bull. Geol. Soc. Am. 64, 879

- LANG, A.R. & WALMSLY, J.C. (1983): Apatite inclusions in natural diamond Coat.- Phys. a. Chem. Miner. 9, 6-8
- LARSON, L.M. (1979): Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gasdar igneous province, south Greenland.- Lithos 12, 303-315
- LATIL, C. & MAURY, R. (1977): Contribution à l'étude des échanges d'ions OH^- , Cl^- et F^- et de leur fixation dans les apatites hydrothermales.- Bull. Soc. fr. Min. Cryst. 100, 246-250
- LEBAS, M.J. & HANDLEY, C.D. (1979): Variation in apatite composition in ijolitic and carbonatitic igneous rocks.- Nature 279, 54-56
- LEE, D.E. & DODGE, F.C.W. (1964): Accessory mineral in some granitic rocks in California and Nevada as a function of calcium content.- Amer. Mineral. 49, 1660-1669
- LEE, D.E., MUNSONBRANDT, E.L., VANLOENEN, R.E. & ROSE, H.J. (1973b): The chemistry of five accessory rock-forming apatites.- Journ. Research U.S. Geol. Survey 1, 267
- LEE, D.E., VANLOENEN, R.E. & MAYS, R.E. (1973a): Accessory apatite from hybrid granitoid rocks of the Southern Snake Range, Nevada.- Journ. Research U.S. Geol. Survey 1, 89
- LINDNER, B. & RUDERT, V. (1969): Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des gebundenen Wassers in Gesteinen, Mineralen und anderen Festkörpern.- Z. Anal. Chem. 248, 21-24

- LUDINGTON, S. (1978): The biotite-apatite geothermometer revisited.- Amer. Mineral. 63, 551-553
- LUGT, van der W., KNOTTNERUS, D. I.M. & PERDOCK, W.G. (1971): Nuclear magnetic resonance investigation of fluorine ions in hydroxylapatites.- Acta crystallogr. 27, 1509-1516
- LUHR, J.F. & CARMICHAEL, I.S.E. (1981): The Colima volcanic complex, Mexico: Part II. Late Quaternary Cinder Cones.- Contrib. Miner. Petr. 76, 138
- MACHATSCHKI, F. (1939): Sind Abukumalit und Britholit Glieder der Apatitreihe.- Zbl. Min. A. 1939, 161-164
- MACKIE, P.E., ELLIOTT, J.C. & YOUNG, R.A. (1972): Monocline Structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, Chlorapatite.- Acta Crystallogr. B 28, 1840-1848
- MANHEIM, F.T. & GULBRANDSEN, R.A. (1979): Marine phosphorites.- Reviews in mineralogy 6, 151-173
- MATHEWS, A. & NATHAN, Y. (1977): The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite).- Amer. Mineral. 62, 565-573
- Mc CONNELL, D. (1937): The substitution of SiO_4 and SO_4 groups for PO_4 groups in the apatite structure; ellestadite, the end member.- Amer. Mineral. 22, 977-986
- " (1938): A structural investigation of the isomorphism of the apatite group.- Amer. Mineral. 23, 1-19

- Mc CONNELL, D. (1952): The problem of the carbonate-apatites.
IV. Structural substitutions involving CO_3
and OH.- Bull. Soc. fr. Min. Cryst. 75, 428-
445
- " (1954): The problem of carbonate apatites.-
Science 119, 913-914
- " (1960): The crystal chemistry of dahllite.-
Amer. Mineral. 45, 209-216
- " (1961): Carbonate in apatites.- Science 134,
213
- " (1962a): The birefringence of carbonate apa-
tites.- Miner. Mag. 33, 65-66
- " (1962b): Dating of fossil bones by the fluorine
method.- Science 136, 241-244
- " (1965): Deficiency of phosphate ions in apatite.-
Naturwissenschaften 52, 183
- " (1970): Crystal chemistry of bone mineral: Hy-
drated carbonate apatites.- Amer. Mineral. 55,
1659-1669
- " (1973): Apatite.- Applied Mineralogy 5 (Sprin-
ger)
- " (1974): The crystal chemistry of Apatite.- Bull.
Soc. fr. Min. Cryst. 97, 237-240
- Mc CONNELL, D. & FOREMAN, D.W. (1978): Model for carbonate apa-
tite.- Inorg. Chem. 17, 2039-2040 in: Min.
Abs. 1979, Nr.210,20

- Mc CONNELL, D. & GRUNER, J.W. (1940): The problem of the carbonate apatites. III. Carbonate-apatite from Magnet Cove, Arkansas.- Amer. Mineral. 25, 157-167
- Mc CONNELL, D. & HEY, M.H. (1969): The oxyapatite (voelckerite) problem.- Miner. Mag. 37, 301-303
- MEHMEL, H. (1930): Über die Struktur des Apatits I.- Zeitschr. Kristallogr. 75, 323-331
- MEHMEL, H. (1931): Beziehung zwischen Kristallstruktur und chemischer Formel des Apatits.- Z. Phys. Chem. 15-B, 223-241
- MEHNERT, K.R. (1951): Zur Frage des Stoffhaushalts anatektischer Gesteine.- N. Jb. Miner. Abh. 83, 155
- MERKER, L. & WONDRATSCHEK, H. (1957): Über Verbindungen mit einer apatitähnlichen Struktur.- Fortschr. Mineral. 35, 45-46
- MERKER, L. & WONDRATSCHEK, H. (1958): Über Lücken in der Apatit-Struktur.- Fortschr. Mineral. 36, 73-74
- MITCHELL, R.D., FAUST, G.T., HENDRICKS, S.B. & REYNOLDS, D.S. (1943): The Mineralogy and genesis of hydroxylapatite.- Amer. Mineral. 28, 356-371
- MORTON, R.D. & CATANZARO, E.J. (1964): Stable chlorine isotope abundances in apatites from Udegårdens verk, Norway.- Norsk. Geol. Tidsskr. 44, 307-313
- MUNOZ, J.L. & LUDINGTON, S.D. (1974): Fluoride-hydroxyl exchange in biotite.- Amer. J. Sci. 274, 396-413

- MUROI, K., OGAWA, K. & ISHII, Y. (1967): Bestimmung von Wasser in Substanzen mit aktivem Chlorgehalt mittels Titration mit Karl-Fischer-Lösung.- Japan Analyst 16, 1067 (japan.), in: Z. Anal. Chem. 1969, 246, 339
- NACKEN, R. (1912): Über die Bildung des Apatits.- Zbl. Mineralogie 1912, 545-559
- NAGASAWA, H. (1970): Rare earth concentration in zircon and apatite and their host dacites and granites.- Earth Planet. Sci. Lett. 9, 359-364
- NÁRAY-SZABÓ, S. (1930): The structure of apatite.- Zeitschr. Kristallogr. 75, 387-398
- NASH, W.P. (1972a): Apatite-calcite equilibria in carbonatite-chemistry of apatite from Iron Hill, Colorado.- Geochim. et Cosmochim. Acta 36, 1313-1319
- NASH, W.P. (1972b): Apatite chemistry and phosphorous fugacity in a differentiated igneous intrusion.- Amer. Mineral. 57, 877-886
- NASH, W.P. (1976): Fluorine, chlorine and OH-bearing minerals in the Skaergaard intrusion.- Amer. J. Sci. 276, 546-556
- NEUMAN, W.F. & NEUMAN, M.W. (1953): Nature of mineral phase of bone.- Chem. Rev. 53, 1-38
- NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B. (1984): Phosphate Minerals.- Springer
- OOSTHUYZEN, E.J. & BURGER, A.J. (1973): The suitability of apatite as an age indicator by the Uranium-Lead isotope method.- Earth Planet. Sci. Lett. 18, 29-36

- PARRY, W.T. , BALLANTYNE, G.H. & WILSON, J.C. (1978): Chemistry of Biotite and Apatite from a Vesicular Quartz Latite Porphyry Plug at Bingham, Utah.- Econ. Geol. 73, 1308-1314
- PARRY, W.T. & JACOBS, D.C. (1975): Fluorine and Chlorine in Biotite from Basin and Range Plutons.- Econ. Geol. 70, 554-558
- PAUL, D.K., BUCKLEY, F. & NIXON, P.H. (1976): Fluorine and Chlorine Geochemistry of Kimberlites.- Chem. Geol. 17, 125-133
- PAULICK, J. & NEWSELY, H. (1968): Zur Kenntnis der Apatite der Cero de Mercado, Durango, Mexico.- N. Jb. Miner. Mh. 7, 224-235
- PEHRMAN, G. (1925): Crystalline solution between Cl-F end members (Om en Apatit före komst i Åbo).- Fennia 54, 1-13, in: WALTERS & LUTH (1969)
- PETTIJOHN, E.J. (1963): Chemical composition of sandstones - excluding carbonate and volcanic sands.- in: KORITNIG (1978)
- POLÝKOVSKII, V.S. (1962a): Composition of inclusions in pegmatite quartz from Maidantal.- Vses. Mineral. Obshch. Zapiski 91, 472-477, (russ.): Zitiert in ROEDDER 1972, 65
- POSNER, A.S., PERLOFF, A. & DIORIO, A.F. (1958): Refinement of the hydroxyl-apatite structure.- Acta Crystallogr. 11, 308-309
- PRENER, J.S. (1967): The growth and crystallographic properties of calcium fluor- and chlor-apatite crystals. Journ. Electrochem. Soc. 114, 77-83

- PRINS, P. (1973): Apatites from African carbonatites.-
Lithos 6, 133-144
- RAMDOHR, P. (1919): Über die blaue Kuppe bei Eschwege.-
Jb. preuß. geol. Landesamt 1, 284, zitiert in TABORSZKY (1962)
- RAO, A.T., RAMAN, C.V. & RAO, CH.S. (1979): Fluor-apatites from calc-silicate skarn vein contacts, Gondivalsa, Orissa, India.- Miner. Mag. 43, 439
- ROEDDER, E. (1958): Technique for extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals.- Econ. Geolog. 53, 235-269
- ROEDDER, E. (1972): Data of Geochemistry: Composition of fluid inclusions.- Geol. Surv. prof. pap. 440-JJ
- ROEGGE, J.S., LOGSDON, M.J., YOUNG, H.S., BARR, H.B., BORCSIK, M. & HOLLAND, H.D. (1974): Halogens in Apatites from the Providencia Area, Mexico.- Econ. Geolog. 69, 229-240
- ROGERS, A.F. (1913): Dahllit (Podolit) von Tonoph, Nevada; Voelckerit, ein neues basisches Calciumphosphat; Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung von Apatit und Phosphorit.- Zeitschr. Kristallogr. 52, 209-217
- RÖSLER, H.J. & BEUGE, P. (1983): Geochemistry of Trace Elements during Regional Metamorphism, in: The significance of trace Elements in solving petrogenetic problems & controversies.- Editor: AUGUSTITHIS (1983), Athen
- ROSE, G. (1827): Pogg. Ann. 9, 206, zitiert in WOLF et al. (1902)

- SALINAS, L.S., GONZALES, P., SANTILLAN, M., ACEVEDO, A. & QINTERO, A.R. (1923): El cero de Mercado, Durango.- Inst. Geol. Mexico Bull. 44, 94, zitiert in YOUNG et al. (1969)
- SANDELL, E.B., HEY, M.H. & Mc CONNELL, D. (1939): The composition of francolite.- Miner. Mag. 25, 395-401
- SCHLEEDE, A., SCHMIDT, W. & KINDT, H. (1939): Zur Kenntnis der Calciumphosphate und Apatite.- Z. Elektrochem. 38, 633-641
- SCHULZE, H. (1974): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors in Metamorphiten.- Freiberg. Forschungsh. C-295, 5-46
- SELIVANOV, L.S. (1940): Chlorine and bromine in massive crystalline rocks.- Dokl. Akad. nauk. SSSR 28, 809, zitiert in JEFFREY (1970)
- SERDJUCHENKO, D.P. (1956): On certain types of sedimentary-metamorphic mineral formations.- Problems min. sediment formations, 3 and 4, Publ. Lvov. Univ. 486 (M.A. 13-590), zitiert in DEER, HOWIE & ZUSSMAN (1962)
- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides.- Acta Crystallgr. B25, 925-946
- SIGVALDASON, G.E. & OSKARSSON, N. (1976): Chlorine in basalts from Iceland.- Geochim. et Cosmochim. Acta 40, 777-789
- SIMPSON, D.R. (1964): The nature of alkali carbonate apatites.- Amer. Mineral. 49, 363-376

- SIMPSON, D.R. (1968a): Substitutions in apatite. I. Potassium bearing apatite.- Amer. Mineral. 53, 432-444
- SIMPSON, D.R. (1968b): Substitutions in apatite. II. Low temperatures fluoride-hydroxylapatite.- Amer. Mineral. 53, 1953-1964
- SMITH, J.V., DELANEY, J.S., HERVIG, R.L. & DAWSON, J.B. (1981): Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications.- Lithos 14, 133-147
- SOTNIKOV, V.J., NIKITINA, Y.E., LAVRENT'YEV, Y.G. & SEMENOV, V.I. (1971): Chlorine and fluorine in the endogenous process.- Geochim. Int. 28, 97-106
- STADLER, H.-J. (1981): Beiträge zur Kenntnis der Carbonat-Apatite.- Diss. Karlsruhe
- STECHER, O. (1983): Fluorine in twenty-two international Reference rock samples and a Compilation of fluorine values for the USGS Reference samples.- Geost. Newsl. 7, 283-287
- STORMER, J.C. & CARMICHAEL, I.S.E. (1971): Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer.- Contrib. Miner. Petr. 31, 121-131
- STRUNZ, H. (1977): Apatitreihe.- Mineralogische Tabellen, Leipzig
- STUEBER, A.M., HUANG, W.H. & JOHNS, W.D. (1968): Chlorine and fluorine in ultramafic rocks.- Geochim. et Cosmochim. Acta 32, 353-358

- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R.A. (1978): Structural Interactions of F, Cl and OH in Apatites.- *Acta Crystallogr.* B34, 1401-1407
- TABORSZKY, F.K. (1962): Geochemie des Apatits in Tiefengesteinen am Beispiel des Odenwaldes.- *Beitr. Miner. Petr.* 8, 354-393
- TABORSZKY, F.K. (1972a): Chemismus und Optik der Apatite.- *N. Jb. Miner. Mh.* 1972, 79-91
- TABORSZKY, F.K. (1972b): Das Problem der Cl-Apatite.- *Lithos* 5, 315-324
- THEWLIS, J., GLOCK, G.E. & MURRAY, M.M. (1939): Chemical and x-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites.- *Trans. Farad. Soc.* 35, 358-363
- TSUSUE, A. (1980): On the behaviour of fluorine and chlorine in granitic magmas (Japanese with English summary).- *J. Jap. Ass. Miner. Petr. & Econ. Geol.* 2, 335-342; in *Min. Mag.* 1983, Nr. 0523, 49
- TROLL, G. & FARZANEH, A. (1978): Determination of fluorine and total water in thirty-three international geochemical reference samples.- *Geost. Newsl.* 2, 43-47
- TROLL, G. & FARZANEH, A. (1980): Determination of fluorine, chlorine and water in eight USGS reference samples.- *Geost. Newsl.* 4, 37-38
- TROLL, G., FARZANEH, A. & GAMMANN, K. (1977): Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode.- *Chem. Geol.* 20, 295-305

- TRÜGER, E. (1934): Der Gehalt an seltenen Elementen bei Eruptivgesteinen.- Chem. d. Erde 9, 296-310
- TRÜMEL, G. (1932): Untersuchungen über die Bildung eines halogenfreien Apatits aus basischen Calciumphosphaten.- Z. Phys. Chem. A159, 422-432, in: N.Jb. Miner. 1934, 55-56
- TRÜMEL, G. & MÖLLER, H. (1932): Die Bildung schwerlöslicher Calciumphosphate aus wäßriger Lösung und die Beziehung dieser Phosphate zur Apatitgruppe.- Zbl. anorg. allg. Chem. 206, 227-240, in: N.Jb. Miner. 1934, 54-55
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.- Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175-192
- VALYASHKO, V.M., KOGARKO, L.N. & KHODAKOVSKIY, V.I. (1968): Stability of Fluorapatite, Chlorapatite and Hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperatures.- Geochim. Int. 5, 21-30
- VARTIANEN, H.: in FRIETSCH (1974), 24
- VASILEVA, Z.V. (1957): Fluorine, chlorine and hydroxyl in apatites.- Geochim. Int. 8, 825-834
- VASILEVA, Z.V. (1958): Sulfur-bearing apatites.- Geochim. Int. 4, 404-470
- VASILEVA, Z.V., VOLCHANSKAYA, I.K., ONTOEV, D.O., BORISOVOSKIL, S.E. & YOKOVLEVSKAYA, T.A. (1978): Über einen zonaren Apatit aus der Südlichen Volksrepublik Mongolei, der an seltenen Erden angereichert ist.- Izv. Akad. Nauk. SSSR, Sec. Geol. 2, 143-148 (russ.), zitiert in Zbl. Mineralogie Nr. 1205, 1978, 338

- VIELLARD, P. & TARDY, Y. (1984): Thermochemical Properties of Phosphates: In NRIAGU & MOORE (1984)
- VILLIERS, J.E. de (1942): The carbonate-apatites; francolithe from the Richtersveld, South Africa.- Amer. J.Sci. 240, 443-447
- VINOGRADOV, A.P. (1962): Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust.- Geochim. Int. 7, 641-664
- VOELCKER, J.A. (1883): Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2460, zitiert in ROGERS (1913)
- WAGNER, G.H. (1968): Fission track dating of Apatites.- Earth Planet. Sci. Lett. 4, 411-415
- WALTER, J. (1981): Fluide Einschlüsse in Apatit des Carbonatits vom Kaiserstuhl (Oberrheingraben): Ein Beitrag zur Interpretation der Carbonatgesteine.- Diss. Univ. Karlsruhe
- WALTERS, L.J. & LUTH, W.C. (1969): Unit-cell dimensions, optical properties, halogen concentrations in several natural apatites.- Amer. Miner. 54, 156-162
- WATSON, E.B. (1979): Apatite saturation in basic to intermediate magmas.- Geophys. Res. Lett. 6, 937-940
- WATSON, E.B. (1980): Apatite and phosphorus in mantle source regions: an experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar.- Earth Planet. Sci. Lett. 51, 322-335
- WATSON, E.B. & CAPOBIANCO, C.J. (1981): Phosphorus and the rare earth elements in felsic magmas: an assessment of the role of apatite.- Geochim. et Cosmochim. Acta 45, 2349-2358

- WEDEPOHL, K.H. (1978): Handbook of Geochemistry.- Springer
- WEGNER, F. (1982): El Laco/Chile. Lavaströme aus Eisenerz.- Lapis
5, 15-18
- WILLARD, H.H. & WINTER, O.B. (1933): Volumetric method for determination of fluorine.- Ind. Engl. Chem., Anal.
Ed. 5, 7-10
- WOLF, J.E. & PALACHE, Ch. (1902): Über Apatit von Minot, Maine.-
Zeitschr. Kristallogr. 36, 444
- WONDRATSCHEK, H. (1963): Untersuchungen zur Kristallchemie der
Blei-Apatite (Pyromorphite).- N. Jb. Miner., Abh.
99, 113-160
- WYLLIE, P.J. (1979): Magmas and volatile components.- Amer. Mineral.
64, 469-500
- WYLLIE, P.J., COX, K.G. & BIGGAR, G.M. (1962): The habit of apatite
in synthetic systems and igneous rocks.- Journ.
Petr. 3, 238-243
- WYLLIE, P.J. & TUTTLE, O.F. (1961): Experimental investigation of
silicate systems containing two volatile components.
Part II. The effects of NH_3 and HF , in addition to
 H_2O on the melting temperatures of albite and granite.- Amer. J. Sci. 259, 128-143
- WYLLIE, P.J. & TUTTLE, O.F. (1964): Experimental investigation of
silicate systems containing two volatile components.
Part III. The effects of SO_3 , P_2O_5 , HCl and Li_2O
in addition to H_2O , on the melting temperatures of
albite and granite.- Amer. J. Sci. 262, 930-939
- YERMOLOV, P.V. & TYAN, V.D. (1975): Fluorine geochemistry in granite
formation.- Geochim. Int. 12, 158-164

- YOUNG, R.A. (1967): Trans. N. J. Acad. Sci., Sr. II, 29, 949-954, zitiert in STADLER (1981)
- YOUNG, E.J. & MUNSON, E.L. (1966): Fluor-chlor-oxy-apatite and sphene from Crystal Lode pegmatite near Eagle, Colorado.- Amer. Mineral. 51, 1476-1493
- YOUNG, E.J., MYERS, A.T., MUNSON, E.L. & CONKLIN, N.M. (1969): Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico.- U.S. Geol. Survey Prof. Pap. 650D, 89-93
- ZANIN, Y.N., KRIVOPUTSKAYA, L.M., VAKHRAMEEV, A.M., GUSEV, G.M., LEMINA, N.M., LUNDIN, A.G., LOBOV, A.G., RYAPOSOV, A.P., USHAKOVA, G.D. & YUSUPOV, T.S. (1979): Transformation of the composition and structure of calciumphosphorite phosphates during catagenesis and weathering and the effect of these transformation on solubility.- Veshchestv. Sostav Fosforitov, 37-45 (russ.), in: Chem. Abst. 1980, 92, 8, Nr. 132182V
- Nachtrag:
- ABBEY, S. (1977): Studies in "standard" samples for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. Part 5.- Geolog. Survey of Canada, Paper 77-34
- BAKER, G. (1941): Apatite crystals with colored cores in victorian granitic rocks.- Amer. Mineral. 26, 382-390
- BAYER, G. & WIEDEMANN, H-G. (1985): Fluorrohstoffe-Vorkommen, Verwendung und Probleme.- Chemie in unserer Zeit 2, 33-41
- BUDDINGTON, A.F. & LEONARD, B.F. (1962): Regional geology of the St. Lawrence county, Magnetite district, Northwest Adirondack, New York.- U.S. Geol. Survey. Prof. Paper 376
- HAMILTON, D.L., BURNHAM, C.W. & OSBORN, E.F. (1964): The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas.- Journ. of Petr. 5, 21-39

- HERATH, J.W. (1975): Limestone in precambrian charnockite series.-
Geolog. Survey of Sri Lanka, Ec. Bulletin 2, 63-65
- LEGEROS, R.Z., LEGEROS, J.P., TRAUTZ, O.R. & KLEIN, E. (1970): Spectral
properties of carbonate in carbonate-containing
apatites.- Dev. Appl. Spectr. 7B, 3-12
- MASON, B. (1941): Minerals of the Varuträsk. XXVI. Mangan hydroxy-
apatite.- Geol. Förf. 63, 279-284, zitiert in
Min. Abstr. VIII, 1944
- NARASAYYA, B.L. (1977): Mineralogy and geochemistry of fluorapatite
from apatite magnetite deposits of Kasipatnam,
Visakhapatnam district, Andhra Pradesh.- Proc.
Symp. on Fluorosis (Hyderabad, 1974), 115.122,
zitiert in Min. Abstr. 1978, 4915
- National Bureau of Standards-USA, (1979): NBS Reference Materials,
catalogue 1979-80 Edition
- RONX, P., BONED, G. & DECHAMBRE, G. (1978): Étude par diffraction des
rayons x et par spectrométrie d'absorption infra-
rouge des apatites carbonatées de type A phospho-
calciq. arsénio-calciq. "haute pression".- Bull.
Min. 102, 448-452
- SCHIKORA, G. (1981): Was verhindert die Trinkwasserfluoridierung.-
Umschau 81, Heft 20:635
- SPINNER, N.G., BROWN, F.W. & FLANAGAN, F.J. (1981): The H_2C^+ contents
of some geochemical standards predicted by a cali-
bration line.- Geost. Newsl. 5, 3-12
- SPENCER, C., BARTLETT, M.L. & YOUNG, R.A. (1972): 50. General IADR
Meeting 124, Las Vegas, Nevada, 23-26 March 1972,
zitiert in STADLER (1981)

Publikationen über die regionale Geologie des Moldanubikums:

- ABADIAN, M. (1972): Petrographie, Stoßwellenmetamorphose und Entstehung polymikter Breccien im Nördlinger Ries.- Contrib. Miner. Petr. 35, 245-262
- ANDAC, M.A. (1957): Geologie und Petrographie des Falkenberger Granitmassivs und seiner Ganggefolgschaft.- Diss. Univ. München
- ANDRITZKY, G. (1962): Die Anatexis im Regensburger Wald.- N. Jb. Miner. Abh. 99, 79-112
- BADER, H. (1961): Apatite und Zirkone als sedimentäre Relikte in Metabasitgneisen der Oberpfalz.- N. Jb. Miner. Mh. 1961, 169-179
- BADER, H. (1963): Stoffhaushalt und Metamorphose der Gneise in der südlichen Oberpfalz.- N. Jb. Miner. Abh. 100, 225-269
- BERNER, D. (1971): Petrographische Untersuchungen an der Donau-
leite zwischen Grubweg und Erlau, Blatt Obern-
zell.- Dipl. Arbeit Univ. München
- BLÜMEL, P. (1970): Die polymetamorphe Entwicklungsgeschichte
der moldanubischen Hangendserien Ostbayerns -
eine chronologische Analyse von Rekristalli-
sation und Deformation.- Diss. Univ. München.
1970
- BLÜMEL, P. (1972): Die Analyse von Kristallisation und Deformation einer metamorphen Zonenfolge im Moldanubikum von Lam - Bodenmais, E-Bayern.- N. Jb. Miner. Abh. 118, 74-96
- CETIN, B. (1979): Geochemische und petrographische Untersuchungen an klein- bis mittelkörnigen Graniten des Regensburger Waldes.- Dipl. Arbeit Univ. München

- CHRISTINAS, P. (1979): Petrographie und Rb/Sr-Alter des Grano-
dioritporphyrites von Waldkirchen, Passauer
Wald.- Dipl. Arbeit Univ. München
- CHRISTINAS, P. (1983): Rb/Sr-Alter und Genese der Palitgestei-
ne des Vorderen Bayerischen Waldes.- Diss.
Univ. München
- DOLLINGER, U. (1961): Geologisch - petrographische Untersuch-
ungen im Südteil des Gradabteilungsblattes
Waldkirchen.- Dipl. Arbeit Univ. München
- DOLLINGER, U. (1967): Das Hauzenberger Granitmassiv und seine
Umrahmung.- Geol. Bavarica 58, 145-172
- DRESCHER, F.K. (1930): Zur Genese der Diorite von Fürstenstein
(Bayerischer Wald).- N. Jb. Miner. 60, Beil.
Bd. A, 1930, 445-530
- DÜRR, S. (1967): Exkursionsziele im Lallinger Winkel, Baye-
rischer Wald.- Geol. Bavarica 58, 94-197
- EL-GABY, E.S. (1962): Das Kristallin des Blattes Roding mit be-
sonderer Rücksicht auf die Entwicklung der Ana-
texite.- Diss. Univ. München
- WARZANEH, A. (1979): Analytik, Verteilung und Verhalten des
Fluors am Beispiel ausgewählter Gesteine und
Minerale Ostbayerns.- Diss. Univ. München
- FISCHER, G. (1930): Die Gabbroamphibolitmassive von Neukirchen
b. hl. Blut und ihr Rahmen.- N. Jb. Miner. 60,
Beil. Bd. A, 251-396
- " (1957): Über das Moldanubikum der Bayerischen Ober-
pfalz.- Der Aufschluß, Sonderheft 6, 7-22
- " (1959): Der Bau des Vorderen Bayerischen Waldes.-
Iber. u. Mitt. geol. Ver., N.F. 41, 1-22

FISCHER, G. (1965): Über die modale Zusammensetzung der Eruptiva im ostbayerischen Kristallin.- Geol. Bavaricum 55, 7-23

" (1968): Über das Moldanubikum der Bayerischen Oberpfalz und des Bayerischen Waldes.- Der Aufschluß, Sonderheft 27, Exkursionsführer

GÜMBEL, C.W. von (1868): Geognostische Beschreibung des Königreiches Bayern.- II. Abt. Ostbayerisches Grenzgebirge, Gotha (Justus Perthes), 968

HORNINGER, G. (1936): Der Schärddinger Granit.- Tscherm. Min. Petr. Mitt. 47, 26-80

FRENZEL, A. (1911): Das Passauer Granitmassiv.- Geogn. Jb. 24

KASSEL, D. (1980): Petrologische Untersuchungen am Granit von Falkenberg /Opf. anhand von Bohrkernen.- Diol. Arbeit Ruhr-Univ. Bochum

KÖHLER, H. (1968): Über Zirkone moldanubischer Granite.- Diss. Univ. München

KÖHLER, H. & MÜLLER-SOHNIOUS, D. (1976): Rb-Sr-Altersbestimmungen und Sr-Isotopensystematik an Gesteinen und Mineralen des Regensburger Waldes.- Fortschr. Mineral. 54, Bh.1, 39

" (1975): Rb-Sr-Altersbestimmungen als Beitrag zur Klärung der Genese des Kristallgranit I (Regensburger Wald).- Fortschr. Mineral. 53, Bh.1, 39

" (1980): Rb-Sr-Systematics on Paragneiss Series from the Bavarian Moldanubikum, Germany.- Contrib. Miner. Petr. 71, 387-392

- KÖHLER, H. & MÜLLER-SOHNUS, D. (1981): Rb-Sr-Messungen zur Klärung der Genese und Altersstellung der Körnelgneise des Regensburger Waldes (NE Bayern).- Fortschr. Mineral. 59, 92-93
- " " (1985): Rb-Sr-Altersbestimmungen und Sr-Isotopensystematik an Gesteinen des Regensburger Waldes (Moldanubikum NE Bayerns). Teil 1: Paragneisanatexite.- N. Jb. Miner. Abh. 151, 1-28
- KÖHLER, H., MÜLLER-SOHNUS, D. & CAMMANN, K. (1974): Rb-Sr-Altersbestimmungen an Mineral- und Gesamtgesteinsproben des Leuchtenberger und Flossenbürger Granits.- N. Jb. Miner. Abh. 123, 63-85
- KOSSMAT, F. (1927): Gliederung des varistischen Gebirgsbaues.- Abh. Sächs. Geol. L.A. 1, 1-39
- KRAUS, G. (1962): Gefüge und Kristallgrößen und Genese des Kristallgranit I im Vorderen Bayerischen Wald.- N. Jb. Miner. Abh. 97, 357-434
- LINDER, H. (1971): Mineralien und Gesteine im Bereich des "böhmischen" Pfahls und seiner Nachbarschaft.- Der Aufschluß, Sonderheft 21, 157-174
- LIST, F.K. (1961): Über Granitisation im Grundgebirge des südlichen Bayerischen Waldes.- Diss. Univ. München
- LIST, F.K. (1967): Geologische Exkursionen im Gebiet nördlich und östlich Deggendorf an der Donau.- Geol. Bavaria 58, 86-93
- MADÉL, J. (1968): Magmatische Entwicklung der Massivgranite der nördlichen Oberpfalz.- Diss. Univ. München

- PROPACH, G. (1977): Variscan granitization in the Regensburger Wald, West-Germany.- N. Jb. Miner. Mh. 1977, 97-111
- PROPACH, G. (1978): Granitization by mixing of crustal rocks and subduction-derived magma.- N. Jb. Miner. Mh. 12, 537-549
- SCHREYER, W. (1957): Über das Alter der Metamorphose im Moldanubikum des südlichen Bayerischen Waldes.- Geol. Rundsch. 46, 306-317
- SCHREYER, W. (1965): Metamorpher Übergang Saxothuringikum - Moldanubikum östlich Tirschenreuth/Opf., nachgewiesen durch phasenpetrologische Analyse.- Geol. Rundsch. 55, 491-509
- SCHREYER, W. (1967): Das Grundgebirge in der Umgebung von Deggen-dorf an der Donau.- Geol. Bavarica 58, 77-85
- SCHREYER, W. & BLÜMEL, P. (1974): Progressive metamorphism in the Moldanubicum of the Northern Bavarian Forest.- Fortschr. Mineral. 52, Bh.1, 151-165
- SCHULZ, M. (1982): Zur Genese des Ödwieser Granits (Vorderer Bayerischer Wald).- Diss. Univ. München
- SPIEGEL, W. (1983): Geochemische und petrographische Untersuchungen an intermediären und basischen Magmatiten des Vorderen Bayerischen Waldes.- Dipl. Arbeit Univ. München
- STEINER, L. (1968): Alkalisierung im Pfahlgebiet am Beispiel der Palitgesteine des Bayerischen Waldes.- Dipl. Arbeit Univ. München
- STEINER, L. (1972): Alkalisierung im Grundgebirge des Bayerischen Waldes.- N. Jb. Miner. Abh. 116/2, 132-166

- STETTNER, G. (1958): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:25000 Blatt Nr. 5937 Fichtelberg (Bayerisches Geol. Landesamt)
- STETTNER, G. (1975): Zur geologisch-tektonischen Entwicklung des Oberpfälzer Grundgebirges.- Der Aufschluß, Sonderband 26, 11-38
- STRUNZ, H. (1971): Übersichtskarte: Mineralien, Gesteine und Lagerstätten des Bayerischen Waldes.- Der Aufschluß, Sonderheft 21,
- STRUNZ, H., FORSTER, A. & TENNYSON, Ch. (1975): Die Pegmatite der nördlichen Oberpfalz.- Der Aufschluß, Sonderband 26, 117-139
- STRUNZ, H. & MÜCKE, A. (1975): Die Granite der nördlichen Oberpfalz.- Der Aufschluß, Sonderheft 26, 105-116
- TROLL, G. (1964): Das Intrusivgebiet von Fürstenstein, Bayerischer Wald.- Geol. Bavarica 52, 1-140
- " (1964): Geologische Übersichtskarte des Bayerischen Waldes.- Beilage zur Geol. Bavarica 52, 1967
- " (1966): Über Metabasite des Bayerischen Waldes. 1. Zur Petrographie und Petrochemie apatit- und biotitreicher Metabasite im nördlichen Passauer Wald.- N. Jb. Miner. Abh. 106, 72-105
- " (1967): Bau und Bildungsgeschichte des Bayerischen Waldes.- Geol. Bavarica 58, 15-21
- " (1975): Bauformen und Gesteine im Moldanubikum des Regensburger und südlichen Oberpfälzer Waldes.- Der Aufschluß, Sonderband 26, 261-276
- TROLL, G. & WINTER, H. (1969): Zur Petrographie und Geochemie von Anatexiten und ihren basischen Einschlüssen im Passauer Wald, Niederbayern.- Geol. Bavarica 60, 52-94

- VEJNAR, Z. (1970): Grundfragen des Moldanubikums und seine Stellung in der Böhmisches Masse.- Geol. Rundsch. 60, 1455-1465
- VEJNAR, Z. (1971): Trioctahedral micas of West Bohemian Pluton and their petrogenetic significance.- Kristallinikum 7, 149-166
- VOLL, G. (1960): Stoff, Bau und Alter in der Grenzzone Moldanubikum/Saxothuringikum in Bayern unter besonderer Berücksichtigung gabbroider, amphibolitischer und kalksilikatführender Gesteine.- Geol. Jb. Beih. 42, 382
- VOULTSIDIS, V. (1973): Petrographische und geochemische Untersuchungen an Amphiboliten des Bayerischen Waldes. Ein Beitrag zur Klärung ihrer Genese.- Diss. Univ. München
- WINKLER, W. (1977): Geologie des Gebietes zwischen Vilshofen, Schalding und Fürstenzell unter besonderer Berücksichtigung der kristallinen Gesteine.- Dipl. Arbeit Univ. München

10. Anhang

10.1 • Chemische Analytik

P₂O₅-Bestimmung von Apatiten

Phosphor wurde nach einem von BAADSGAAR & SANDELL (1954) entwickelten photometrischen Verfahren bestimmt. Die Absorption des gelben Phosphorvanadomolybdänsäure-Komplexes wurde mit dem Filterphotometer ELKO-II von ZEISS bei einer Wellenlänge von 420 nm (Filter S 42) gemessen. Zur Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens wurden fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt (Tab. 34). Die Übereinstimmung mit einer internationalen Referenzprobe ist gut.

Tabelle 34: Meßergebnisse der Phosphorgehaltsbestimmungen
(P₂O₅ jeweils in Gew.-%)

Probe	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	s	v(%)
Apatit 114 a	40,56	40,25	40,64	40,84	40,78	40,62	0,23	0,6
Phosphat NBS 120 b	34,51 ¹					34,53 ²		

¹NBS-Katalog (1979), ²eigene Messung

CO₂-Bestimmung von Apatiten

Die Bestimmung von CO₂ wurde freundlicherweise von Frau G. Dreibus-Kapp (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz) und von Prof. Dr. H. Seck (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Köln) durchgeführt. Die angegebenen Standardabweichungen lagen jeweils bei $\pm 5\%$ relativ. Beide Verfahren zeigten gute Übereinstimmung ($\pm 5\%$) bei CO₂-Gehalten von 1 Gew.-%. Größere Abweichungen ergaben sich bei niedrigeren Konzentrationen. Da hier, mangels genauer Kenntnis des jeweils angewandten Analysenverfahrens, keine Gewichtung vorgenommen werden kann, wurden die gemessenen Werte gemittelt (s.Tab. 40).

S-Bestimmung von Apatiten

An einigen Apatitproben wurden freundlicherweise von Frau G. Dreibus-Kapp Schwefelbestimmungen durchgeführt. Die gemessenen Werte (Tab. 35) liegen stets unter 0,22 Gew.-% S. In den untersuchten Apatiten spielt demnach die Substitution von Phosphor durch Schwefel nur eine untergeordnete Rolle.

Tab. 35: Schwefelgehalte der Apatite [ppm]

Probe	A 37	102	106	107	114a
Gehalt	790	15	2200	1960	1490

B-Bestimmung von Apatiten

Von Herrn A. Sauerer wurden freundlicherweise Borbestimmungen an Apatiten durchgeführt. Die Gehalte der Proben 114 b, D 19, P 29 und S 38 lagen jeweils unter der Nachweisgrenze von 1 ppm Bor.

Röntgenfluoreszenzanalysen von Gesteinen

Die Bestimmung der Hauptelemente der Gesteinsproben wurden mit einer wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Dazu wurden Schmelztabletten aus dem Gesteinspulver unter Zuschlag von Lithiumtetraborat (Mischungsverhältnis 1:2) hergestellt. Zur Eichung des Verfahrens wurden sowohl internationale Referenzproben (NIM-D (Dunit), NIM-N (Norit), NIM-L (Lujavrit), NIM-S (Syenit), ZGI-GM (Granit), ZGI-TB (Tonschiefer) als auch Hausstandards (Basalt und Peridotit) verwendet. Die Natrium- und Magnesiumbestimmung wurde freundlicherweise von Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach (Geologisches Institut der Universität München) mit einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt.

FeO-Bestimmung von Gesteinen

Das Gesteinspulver wurde unter Zufuhr eines Schutzgases ge-

gelöst und anschließend der FeO-Gehalt maßanalytisch (oxydimetrische Titration mit potentiometrischer Endpunktsanzeige) bestimmt. Zum Vergleich wurde eine internationale Referenzbestimmt, deren gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur stehen (Tab. 36). Der Fe_2O_3 -Gehalt berechnet sich aus der Differenz des röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten Gesamteisengehaltes und dem 1,111 fachen FeO-Gehalt.

Tab. 36: FeO-Bestimmung einer Referenzprobe (in Gew.-%)

Probe \ Messung-Nr.	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	s	v(%)
SY-2	3,57	3,55	3,56	3,58	3,61	3,59	0,05	1,48
(Syenit)	3,55 ¹		3,62 ²					

¹ABBEY (1975), ²ABBEY (1983)

Erläuterungen zur Fluorbestimmung

Im Kapitel 4.2.2. wurde bereits auf zwei verschiedene Meß- und Auswerte-Techniken bei der Anwendung der ionenselektiven Fluoridelektrode hingewiesen. Für Zuverlässigkeit der F-Bestimmung ist es von Bedeutung, daß beide Verfahren zu konsistenten Ergebnissen führen. Da STECHER (1983) auf diesbezügliche Schwierigkeiten hinwies, soll die Problemlage hier nochmals eingehend besprochen werden. Der Fluorgehalt der Apatitprobe von Durango/Mexiko (114 c) wurde als Beispiel berechnet.

1. Konzentrationsbestimmung mittels Eichkurve

Die Standardkonzentrationen wurden auf halblogarithmischem Papier gegen die gemessenen Elektrodenpotentiale aufgetragen (Abb. 48). Das gemessene Elektrodenpotential der Apatit-Probe von -91,3 mV entspricht einer Probenlösungskonzentration von $1,1 \cdot 10^{-4}$ Mol F^-/l ($\approx 2,09$ ppm). Da die Einwaage von 135,7 mg nach dem Aufschließen in verdünnter Salpetersäure auf 200 ml aufgefüllt wurde, weiterhin die Probelösung aus 5 ml Aufschlußlösung und 50 ml Konditionie-

rungslösung besteht, läßt sich der F-Gehalt des Apatits folgendermaßen zurückrechnen:

$$\begin{aligned} \text{F-Konzentration}_{\text{Ap}} &= \frac{2,09 \text{ ppmF}^- \cdot 200 \text{ g} \cdot 55/5}{0,1357 \text{ g}} = 33880 \text{ ppmF}^- \\ &= 3,39 \text{ Gew.}\% \text{ F}^- \end{aligned}$$

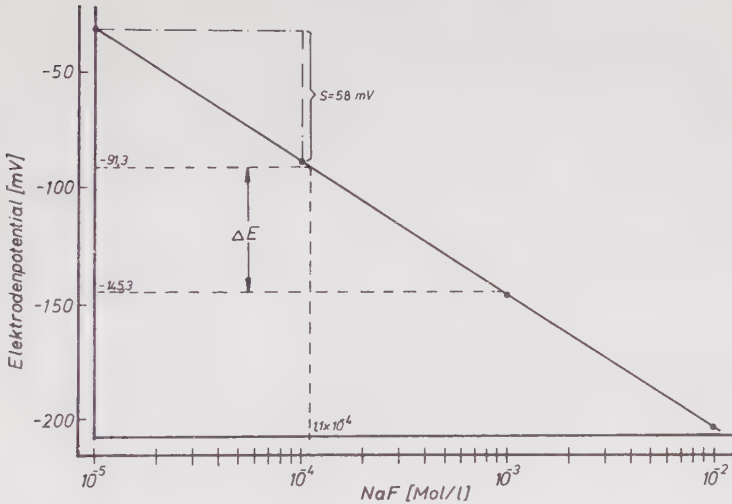


Abb. 48: Eichgerade zur F-Konzentrationsbestimmung

2. Konzentrationsbestimmung mittels Standardaddition

Durch Zugabe einer Fluorid-Standardlösung in die Meßlösung wird aufgrund der ermittelten Änderung des Potentials auf die Ausgangskonzentration der Meßlösung (C_x) geschlossen. Dies geschieht mit einer von der NERNST'schen Gleichung abgeleiteten Formel (CAMMANN, 1977):

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) \right]^{-1}$$

C_x = unbekannte F-Konzentration der Meßlösung

C_s = Konzentration des zugegebenen F-Standards (10^{-2} Mol/l)

V_s = Volumen des zugegebenen Standards (5 ml)

V_x = Volumen der Probelösung (55 ml)

ΔE = gemessener Potentialunterschied (54 mV)

S = "Elektrodensteilheit" (58 mV)

Die Elektrodensteilheit wurde in diesem Fall aus der Eichkurve ermittelt (Abb. 48). CAMMANN (1977) zeigte, daß die Steilheit auch eichkurvenunabhängig berechnet werden kann.

$$C_x = 10^{-2} \cdot (5/60) \left[10^{54/58} - (5/60) \right]^{-1} = 1,094 \cdot 10^{-4} \text{ Mol F}^-/\text{l} = 2,08 \text{ ppm F}^-$$

$$\begin{aligned} \text{F-Konzentration}_{\text{Ap}} &= \frac{2,08 \text{ ppm F}^- \cdot 200 \text{ g}}{0,1357 \text{ g}} \cdot 55/5 = 33720 \text{ ppm F}^- = \\ &= 3,37 \text{ Gew.-% F}^- \end{aligned}$$

Die Ergebnisse zeigen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung der beiden Methoden.

TROLL et al. (1977) errechneten bei Ermittlung der F-Gehalte an internationalen Referenzproben mit Hilfe der Kalibrierungskurve Minderbefunde bis zu 15 % relativ. Dies führten die Autoren auf die Bindung von Fluorionen an Metallkationen (Fe^{3+} , Ti^{4+} , etc.), trotz Zugabe von Komplexbildungsmitteln, zurück. TROLL et al. empfehlen deshalb die Anwendung der Standardadditionsmethode. Zu ähnlichen Diskrepanzen kam STECHER (1983) bei der Fluorbestimmung einer internationalen Referenzprobe (GSP-1): Mit Erhöhung der Meßlösungskonzentrationen divergieren die F-Gehalte progressiv: Maximale Unterschiede, nämlich + 53% rel. mit Standardadditionsmethode und - 53% rel. mit Eichkurve, fand STECHER bei einer Probenlösungskonzentration von $\approx 18 \text{ ppm Fluor}$ ($\approx 10^{-3} \text{ Mol F}^-/\text{l}$). Bei geringeren Konzentrationen der Probenlösungen ($\approx 10^{-4} \text{ Mol F}^-/\text{l}$) ergaben beide Meßverfahren nahezu identische F-Gehalte. Aufgrund seiner Untersuchungen schlägt STECHER den Mittelwert beider Verfahren als den "wahren" Wert vor.

Bei beiden Arbeiten fällt auf, daß die F-Bestimmung bei einer Probenlösungskonzentration von $10^{-3} \text{ Mol F}^-/\text{l}$ durchgeführt wurde. Außerdem wurde jeweils, zur Lösung des Fluors, ein Soda-Päckchen-Aufschluß gewählt, so daß eventuell störende Ionen sich noch in der Meßlösung befanden.

In dieser Arbeit konnten Diskrepanzen im Ausmaß der oben zitierten Autoren nicht festgestellt werden. Zur Frei-

setzung des Fluorions in Gesteinen wurde ein pyrohydrolytisches Aufschlußverfahren nach FARZANEH & TROLL (1977b) gewählt, womit interferierende Metallkationen ausgeschlossen werden können. Vorsicht ist jedoch geboten bei Gesteinen mit hohen Borgehalten, da dieses Element durch Pyrohydrolyse freigesetzt werden kann (FARZANEH et al., 1979) und zur komplexen Bindung des Fluors beiträgt (GUPTA & BOLTZ, 1971).

Die Gehalte an störenden Metallkationen in Apatiten sind allgemein sehr gering (CRUFT, 1966; MC CONNELL, 1973), so daß Störungen durch Zugabe von Komplexierungsmittel vermieden werden können. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit darauf geachtet, daß die Meßlösungen etwa konstante F-Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-6} < C_x < 10^{-4}$ Mol F⁻/l) aufweisen. Dazu wurden die Einwaagen an Probenmaterial entsprechend ihres vermuteten F-Gehalts (Apatit > Biotit > Gestein) dosiert (s. Tab. 37a und 37b).

Tab. 37a: Vergleich der F-Gehalte von Apatiten, erzielt mittels Standardaddition und Kalibrierungskurve im Vergleich zur Meßlösungskonzentration

Probe	Ga 31	A 32	Ga 30	143	142	
Standard-addition	2,439	1,748	0,848	0,185	0,120	[Gew.-%]
Eichgerade	2,431	1,754	0,860	0,188	0,130	[Gew.-%]
Meßbereich	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	[Mol F ⁻ /l]
Δ E	53,4	63,4	91,1	124,1	127,8	[mV]

Tab. 37b: Vergleich der F-Gehalte von Gesteinen, erzielt mittels Standardaddition und Kalibrierungskurve

Probe	A 36	G 2	G 6	A 32	Ga 30	
Standard-addition	3438	1250	810	370	90	[Gew.-%]
Eichgerade	3410	1167	797	362	87	[Gew.-%]
Meßbereich	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	[Mol F ⁻ /l]
Δ E	23,7	42,8	51,8	69,2	104,3	[mV]

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden Meßverfahren bei Potentialunterschieden bis 125 mV. Dagegen treten Unterschiede von 8,5 % relativ bei höherem ΔE auf (Probe 142 in Tab. 37a). Die Firma ORION gibt einen optimalen Meßbereich bei einem Potentialunterschied von 30 mV für das Standardadditionsverfahren an.

10.2. Bestimmung der Gitterparameter von Apatiten

Die Untersuchungen wurden mit Pulveraufnahmen nach dem GUINIER-Verfahren (Guinier-Kamera nach JAGODZINSKI) durchgeführt. Die Lage der Röntgenreflexe wurde mit einem Photometer ausgemessen und indiziert. Eine Korrektur (Filmschrumpfung) wurde mittels Si-Eichlinien durchgeführt. Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden Reflexe mit großen Beugungswinkeln ($\theta > 20^\circ$) herangezogen. Die in der Tabelle 38 angegebenen Fehler (in Klammern) wurden aus der Standardabweichung von in der Regel 6 indizierten Reflexen berechnet.

Tab. 38: Gitterkonstanten der untersuchten Apatite

Probe	c_0 [Å]	a_0 [Å]	Probe	c_0 [Å]	a_0 [Å]
101	6,8866(80)	9,3705(12)	123	6,8851(50)	9,3939(32)
102	6,8935(60)	9,3739(17)	124	6,8836 (7)	9,3846(18)
103	6,8971(27)	9,3820(21)	129	6,8843 (4)	9,4087(26)
104	6,8928(24)	9,3734(31)	131 a	6,8834(12)	9,4232(12)
105	6,8931(18)	9,3774(11)	138	6,8720(41)	9,4413(44)
106	6,8900(60)	9,3719(17)	139	6,8646 (7)	9,4766(55)
109	6,8887(10)	9,3993(35)	140	6,8808(27)	9,4319(20)
114 a	6,8850(23)	9,3909(20)	141	6,8772(48)	9,4589(32)
116	6,8860(11)	9,4036(74)	142	6,7753(25)	9,6236 (5)
117 a	6,8786 (5)	9,4007 (7)	143	6,7796(32)	9,6271(28)
118	6,8901(50)	9,3974(13)	G 18	6,8767(70)	9,3640(68)
122 a	6,8948(14)	9,4113(50)	Ga 30	6,8817 (5)	9,4122(21)

Tabelle 39: Chemische Analysenwerte der Gesteine (z.T. aus Literatur; s.Fußnote), Apatite und Biotite aus dem Moldanubikum Nordostbayerns

Laufende Nr. Proben-Nr.	G1 ¹ (R44)	G2 ¹ (R50b)	G3 ¹ (R74)	G4 ² (11)	G5 ³ (8831)	G6 ³ (8833)	G7 ² (10)	G8 ¹ (R137)	G9 (R133BII) ¹	G10 + (20020B)
SiO ₂ (Gew.-%)	66.83	71.59	65.50	72.52	73.45	70.04	69.76	69.20	74.38	
TiO ₂ "	0.74	0.51	0.66	0.19	0.20	0.22	0.60	0.50	0.15	
Al ₂ O ₃ "	15.26	14.24	16.02	14.01	14.26	15.92	14.70	14.50	13.88	
Fe ₂ O ₃ "	1.66	0.91	0.57	0.65	0.68	0.59	1.02	0.89	0.56	
FeO "	2.34	2.19	1.57	1.00	1.00		2.28	1.95	0.77	
MnO "	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.05	0.02	0.02	
MgO "	1.15	0.90	1.11	0.22	0.47	0.50	1.12	1.12	0.43	
CaO "	2.12	1.41	1.77	0.78	0.88	0.65	1.54	1.35	0.68	
Na ₂ O "	2.81	1.93	3.49	3.29	3.27	4.04	2.87	2.75	3.33	
K ₂ O "	5.46	5.30	5.44	5.16	5.01	6.85	5.01	6.35	4.90	
P ₂ O ₅ "	0.26	0.22	0.29	0.20	0.18	0.22	0.27	0.24	0.14	
H ₂ O [†] "	0.75	0.76	0.50	1.18	0.94	0.42	1.13	0.78	0.46	
F (ppm)	1250	1593	1080	755	810		944	785		
Cl (ppm)	230	195		152	145		128	176		
Summe (Gew.-%)	99.57	100.18	97.08	99.32	100.47	99.46	100.46	99.75	99.07	
F _{Ap} (Gew.-%)	3.55	3.55	3.45	3.56	3.51	3.72	3.49	3.48	3.34	
OH _{Ap} (ppm)	2500	1800	2800	2600	3500		1420			
Cl _{Ap} (ppm)	300	170	340	190	370	<30	1080	220	1440	
F _{Bi} (Gew.-%)			0.57	0.93	0.93	0.68				
H ₂ O [†] Bi "			3.47	3.67	3.67	3.75				
Cl _{Bi} (ppm)			1000	230	230	650				

¹Originalnr. der Arbeitsgruppe KÖHLER; ²Originalnr. KÖHLER (1968), Chem. Analyse von FISCHER (1965);

³Originalnr. der Arbeitsgruppe TROLL; ⁴Originalbezeichnung und chem. Analyse von CETIN (1979)

Tabelle 30: (Fortsetzung)

Laufende Nr. Proben-Nr.	G11 ⁵ (3)	G12 ⁵ (1)	G13 ⁶ (20051)	G14 ⁶ (20080)	G15 ⁷ (18)	G16 ⁸	D19 ³ (7925)	D20 ³ (8846)	D21 ³ (8847)	D22 ⁹ (20054)
SiO ₂ (Gew.-%)	69.80	72.41	64.24	63.86		69.72	57.40	65.05	61.46	58.46
TiO ₂ "	0.41	0.20	0.95	1.10		0.47	1.37	1.20	1.44	1.66
Al ₂ O ₃ "	15.83	14.90	15.45	15.59		14.93	15.37	14.72	15.46	16.69
Fe ₂ O ₃ "	1.51	0.31	0.77	0.76		0.23	0.91	1.03	1.29	0.50
FeO "	0.75	1.00	4.35	4.69		2.58	5.28	3.80	4.27	7.36
MnO "	0.03	0.03	0.08	0.09		0.04	0.11	0.08	0.09	0.12
MgO "	0.40	0.10	1.61	1.80		1.14	4.51	1.98	2.74	3.87
CaO "	1.00	0.62	2.33	2.43		1.60	5.85	3.14	4.27	4.53
Na ₂ O "	3.19	3.17	3.61	3.01		2.68	4.01	2.97	2.85	2.29
K ₂ O "	5.84	5.45	4.71	4.50		5.35	2.92	4.58	3.93	3.21
P ₂ O ₅ "	0.33	0.30	0.31	0.45		0.23	0.46	0.41	0.49	0.43
H ₂ O ^f "		0.73	1.05	0.71		0.71	1.98	1.14	1.54	1.05
F ^g (ppm)	3140*	1300*	1306	1290			946	1272	1058	600
Cl ^h (ppm)							149	198	321	
Summe (Gew.-%)	99.40	99.35	99.59	98.41		97.10	100.28	100.25	99.97	100.23
F ^{Ap} (Gew.-%)	3.63	3.50	3.55	3.40	3.42	3.56	2.72	3.42		2.84
OH ^{Ap} (ppm)	500			1200	380	900	4000	900		
Cl ^{Ap} (ppm)	40	<30	170	350	880	760	1140	70		880
F ^{Bi+} (Gew.-%)	1.25	1.45	0.53	0.37			0.56			
H ^{Bi+} (Gew.-%)	3.43	2.79	3.43	3.30			3.11			
Cl ^{Bi} (ppm)	330	250					1470			

⁵Originalnr. KÖHLER (1968), chem. Analyse von MADEL (1968); ⁶Originalnr. und chem. Analyse SCHULZ (1983)
⁷Originalnr. WINKLER (1977); ⁸Analyse von HORNINGER (1936); ⁹Originalnr. und chem. Analyse von SPIEGEL (1983)

* FARZANEH (1979)

Tabelle 39: (Fortsetzung)

Laufende Nr.	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	Ga30	Ga31
Proben-Nr.	(PS1) ¹⁰	(PS7a) ¹⁰	(PS7b) ¹⁰	(PS8b) ¹⁰	(PF17) ¹⁰	(PF20) ¹⁰	(8844) ³	(8838) ⁹	(9007) ³
SiO ₂ (Gew.-%)	63.04	62.98	65.71	64.29	63.27	67.82	63.37	48.79	51.47
TiO ₂ "	0.98	0.61	0.82	0.91	1.22	0.53	0.97	1.90	2.55
Al ₂ O ₃ "	15.66	18.38	16.42	16.51	16.67	16.16	15.68	15.49	16.78
Fe ₂ O ₃ "	0.40	0.14	0.65	1.13	0.19	0.13	1.43	0.76	0.16
FeO "	4.53	2.23	2.69	3.31	4.96	2.52	2.98	9.21	10.70 ^a
MnO "	0.05	0.03	0.05	0.04	0.05	0.02	0.06	0.18	0.21
MgO "	3.53	1.55	1.86	2.05	1.27	1.12	2.59	8.14	3.66
CaO "	4.30	3.09	3.70	3.70	4.01	2.61	3.63	9.99	7.89
Na ₂ O "	2.02	3.19	3.39	3.48	3.29	2.97	2.91	3.64	2.77
K ₂ O "	3.99	7.16	4.39	4.80	3.41	5.90	4.61	0.20	0.32
P ₂ O ₅ "	0.44	0.16	0.27	0.29	0.29	0.15	0.39	0.10	0.76
H ₂ O ⁺ "	1.20	0.91	1.00	0.93	0.80	0.81	1.22	0.84	0.83
F (ppm)	1380	910	1000	1070	1150	680	1015	90	466
Cl (ppm)	380	550	250	380	200	170	328	189	109
Summe (Gew.-%)	100.32	100.58	101.08	101.59	99.57	100.83	99.97	99.27	98.16
F _{Ap} (Gew.-%)	2.97	3.05	3.01	3.05	2.95	3.35	3.05	0.85	2.44
OH _{Ap} (ppm)			1800	1800			2400	3300	1700
Cl _{Ap} (ppm)	2580	1700	1450	1300	350	100	1420	980	110
F _{Pi} ⁺ (Gew.-%)	0.49	0.53	0.56	0.55	0.47		0.51		
H ₂ O _{Bi} (Gew.-%)	3.13	3.30	3.36	3.32	3.34		3.25		
Cl _{Bi} (ppm)	1620	1750	1700	1660	990		1480		

¹⁰Originalnhr. und chem. Analyse von CHRISTINAS (1983)

Tabelle 39: (Fortsetzung)

Laufende Nr. Proben-Nr.	A32 (8835) ³	A33 (8836) ³	A34 (9005) ³	A35 (8997) ³	A36 (8421) ³	A37 (8175) ³	S38 (8839) ³	S39 (8841) ³	Gn40 (8837) ³
SiO ₂ (Gew.-%)	43.14	50.06	52.45	46.49	45.38	40.52	65.19	61.50	68.36
TiO ₂ "	4.20	2.46	0.25	0.94	2.41	2.40	0.81	1.04	0.80
Al ₂ O ₃ "	10.07	11.84	22.10	6.69	11.57	11.38	16.83	19.04	15.50
Fe ₂ O ₃ "	4.35	1.15	0.72	6.02	0.72	0.79	2.02	1.34	1.18
H ₂ O "	15.28	11.04	3.37	11.44	7.30	6.42	3.28	5.38	3.97
MnO "	0.33	0.21	0.08	0.18	0.13	0.10	0.04	0.11	0.08
MgO "	6.71	6.16	4.59	11.98	11.18	12.57	2.03	1.95	1.59
CaO "	9.48	10.41	12.32	6.68	8.26	10.46	0.85	0.46	1.25
Na ₂ O "	1.81	2.02	0.88	3.04	4.41	4.56	1.93	0.86	1.79
K ₂ O "	0.23	0.41	0.18	0.19	4.39	4.40	3.59	4.92	2.72
P ₂ O ₅ "	0.44	0.22	0.33	0.02	1.15	3.16	0.19	0.14	0.22
H ₂ O ⁺ "	1.53	2.05	1.40	3.69	2.12	2.58	2.70	2.99	2.40
F ⁻ (ppm)	370	730	122	264	3438	4219	601	773	323
Cl ⁻ (ppm)	447	105	<20	240	534	720	<20	<20	172
Summe (Gew.-%)	97.65	98.11	98.68	97.41	99.42	99.83	99.52	99.80	99.91
F ⁻ Ap (Gew.-%)	1.74	2.82		1.15	2.81	2.77	3.19	3.28	2.85
OH ⁻ Ap (ppm)	3300	3700		2400	2300	2300	1800	1300	
Cl ⁻ Ap (ppm)	2220	90		3020	530	1100	<30	<30	110
F ⁻ Bi ⁺ (Gew.-%)							0.36	0.29	0.16
H ₂ O ⁺ Bi (Gew.-%)							5.12	4.20	4.10
Cl ⁻ Bi (ppm)							<30	<30	30

Tabelle 39: (Fortsetzung)

Laufende Nr.	Gn41	Gn42 *	Gn43	Gn44	Gn45	Gn46	Gn47	Gn48
Proben-Nr.	(9001) ³		(8171) ³	(8999) ³	(R133B ⁵ II) ¹	(R126) ¹	(R60A) ¹	(20046) ⁶
SiO ₂	(Gew.-%) 56.11		75.00	66.33	63.40	70.13	56.88	66.18
TiO ₂	" 1.42		0.61	0.81	1.01	0.42	1.44	0.89
Al ₂ O ₃	" 21.94		12.25	14.58	16.00	14.92	17.72	15.79
Fe ₂ O ₃	" 2.70		0.84	0.78	1.23	0.66	1.41	0.25
FeO	" 4.91		2.78	4.99	5.35	1.91	4.87	4.67
MnO	" 0.15		0.06	0.11	0.09	0.04	0.08	0.06
MgO	" 1.71		0.93	2.61	2.67	1.19	2.17	2.07
CaO	" 0.43		1.34	1.67	2.00	1.95	5.40	1.47
Na ₂ O	" 4.06		2.70	2.19	2.67	2.00	4.45	2.56
K ₂ O	" 4.31		1.93	3.13	2.81	4.65	1.94	3.56
P ₂ O ₅	" Sp		0.18	0.23	0.24	0.22	0.49	0.09
H ₂ O ⁺	" 1.64		1.03	1.45	1.77	0.69	1.85	
F	(ppm) 1099		362	629	701	442	712	890
Cl	(ppm) 167		61	255	126	111	120	
Summe	99.51		99.79	98.97	99.32	96.89	98.78	
F _{Ap}	(Gew.-%) 3.06		3.41	3.02	3.06	2.86	3.02	3.43
OH _{Ap}	(ppm) 4000		1600	1900			2700	1800
Cl _{Ap}	(ppm) 100		30	1050	210	1800	970	170
F _{Bi} ⁺	(Gew.-%) 0.25							
H ₂ O _{Bi}	(Gew.-%) 3.61							
Cl _{Bi}	(ppm) 60							

* identisch mit Probe 133 in Tabelle 40 und 42

Tabelle 39: (Fortsetzung)

Laufende Nr. Proben-Nr.	Gn49 (20038) ⁶	Gn50 (20053) ⁶
SiO ₂ (Gew.-%)	65.44	68.11
TiO ₂ "	0.73	0.72
Al ₂ O ₃ "	15.30	15.54
Fe ₂ O ₃ "	0.49	0.70
FeO "	7.11	3.67
MnO "	0.18	0.09
MgO "	2.16	1.36
CaO "	0.69	1.27
Na ₂ O "	0.99	2.17
K ₂ O "	3.96	3.69
P ₂ O ₅ "	0.12	0.09
H ₂ O "		
F (ppm)	350	620
Cl (ppm)		
F _{Ap} (Gew.-%)	3.22	3.25
OH _{Ap} (ppm)	2300	2700
Cl _{Ap} (ppm)	2300	500
F _{Bi} (Gew.-%)		
H ₂ O _{Bi} (Gew.-%)		
Cl _{Bi} (ppm)		

Tabelle 40: Analysenwerte der Apatite

Pr.-Nr.	F (Gew.-%)	OH ⁻ (Gew.-%)	Cl (ppm)	P ₂ O ₅ (Gew.-%)	CO ₂ (Gew.-%)
G17	3.50	0.40	350	39.88	0.31
G18	3.66	0.49	200	39.36	
101	4.10	0.34	< 30	38.60	0.95
102	3.94	0.30	< 30	39.37	0.77
103	3.97	0.26	200	37.69	0.85
104	3.96	0.15	240	38.50	0.81
105	4.03	0.12	240	39.01	0.55
106	3.86	0.19	370	37.94	0.54
107	3.73	0.21	110	39.38	0.41
108	3.70	0.09	< 30	39.90	
109	2.82	0.16	2450	39.87	0.37
110	3.43	0.40	650	39.97	
111	3.35	0.42	350	40.70	0.31
112	3.58	0.29	50	40.74	0.47
113	3.65	0.68	< 30	38.90	1.29
114a	3.48	0.18	3500	40.61	
114b	3.42	0.17	4030		
114c	3.37	0.15	4000	41.16	0.03
115	3.59	0.11	150	40.20	
116	3.13	0.24	6300	40.72	0.29
117a	3.29	0.15	5000	40.24	
117b	3.24	0.15	1700		
118	3.45	0.19	2700		
119	3.73	0.09	170	41.88	
120	3.40	0.33	100	39.67	
121	3.14	0.44	910	39.80	
122	3.09	0.15	5600	41.20	
123	2.95	0.27	3400	40.02	
124	2.90	0.47	< 30	40.94	
125	3.15	0.60	840	39.70	
126	2.79	0.45	1100	40.50	

Pr.-Nr.	F (Gew.-%)	OH ⁻ (Gew.-%)	Cl (ppm)	P ₂ O ₅ (Gew.-%)	CO ₂ (Gew.-%)
127	2.99	0.16	1740	39.69	
128a	2.55	0.44	230	39.91	
128b	2.54	0.79	200		
129	2.72	0.39	2600	39.38	
130	2.49	0.29	< 30	40.48	0.58
131a	1.53	0.44	9000		
131b	0.32	1.02	2600		
132	3.09	0.33	< 30	41.53	
133	3.06	0.40	90	41.73	
134	2.49	0.66	400	41.31	
135	2.53	0.66	630		
136	2.71	0.11	< 30		
137	3.01	0.21	80	41.33	
138	1.39	0.57	12200		
139	1.66	0.33	1970	40.81	
140	0.59	1.01	3720		
141	0.34	1.20	9500		
142	0.12	0.37	52800		
143	0.18	0.62	32700		
144	0.70	1.49	110		
145	3.72	0.26	100	40.00	0.34
146	1.92	0.23	200		
147	1.47	0.18	1100		
148	2.10	0.88	1900		
149	1.81	0.28	70		
150	3.76	0.13	< 30		
151	3.46	0.08	< 30		
152	1.80		120		
153	2.14		< 30		
154	3.24		2440		
155	3.33		190		
156	3.15		220		
157	2.83	0.09	< 30		
158	0.62	0.50	350		
159	2.41	0.50	150		
160	1.59	0.48	13700		
161	3.37	0.21	250		

Tabelle 41: Probenfundpunkte zur Tabelle 39

Proben- nummer	Gestein	Fundort	Blatt	Rechtswert	Hochwert
G1	Kristallgranit I	südwestlich Frankenberg	Wörth (6940)	45 28.50	54 38.75
G2	Kristallgranit I	Straße Falkenberg - Scherbendorf	Wörth (6940)	45 33.40	54 40.92
G3	Kristallgranit I	Doblachtal	Nittenau (6839)	45 17.44	54 49.92
G4	Kristallgranit I	Trasching/Perlbachtal	Reichenbach (6840)	45 33.70	54 46.60
G5	Hauzenberger Gra- nit II	Steinbruch Bärnreuth	Hauzenberg (7347)	53 94.92	53 95.87
G6	Hauzenberger Gra- nit II	400 m westlich Stein- bruch Bärnreuth	Hauzenberg (7347)	53 94.26	53 95.88
G7	Richardsreuther Granit	Steinbruch Fa. Hartstein	Waldkirchen (7247)	53 97.90	54 02.10
G8	Kristallgranit II	Dechantberg	Reichenbach (6840)	45 33.33	54 46.34
G9	Ganggranit	Steinbruch Laschinger	Schöfweg (7145)	45 86.18	54 13.10
G10	Ganggranit	südlich Trasching	Reichenbach (6840)	45 33.70	54 45.24
G11	Granit	Steinbruch Hohenwald	Falkenberg (6139)	45 21.60	55 26.70
G12	Granit	Burgruine Flossenbürg	Flossenbürg (6240)	45 25.00	55 10.08

Proben- nummer	Gestein	Fundort	Blatt	Rechtswert	Hochwert
G13	Granit	"Ödwieser Granit"	St. Englmar (6942)	45 51.10	54 33.82
G14	Granit	"Ödwieser Granit"	St. Englmar (6942)	45 51.78	54 36.70
G15	Granit	Gurlan	Passau (7446)	45 98.93	53 77.25
G16	Granit	Steinbruch "Stuag"	Schärding (Österreich)		
D19	Hornblende-Glimmer- Diorit	"Paradiesbruch"	Schöllnach (7245)	45 97.20	53 97.80
D20	Biotit-Flecken-Gra- nodiorit	"Peterbruch" bei Stei- ning	Schöllnach (7245)	45 97.42	53 97.72
D21	Quarz-Glimmer-Diorit	"Steinbruch Lowies"	Schöllnach (7245)	45 97.46	53 98.00
D22	Diorit ("Tonalit")	Hohenleiten	St. Englmar (6942)	45 51.78	54 36.70
P23-P26, P29	Palit	Steinbruch Saunstein	Schöfweg (7145)	45 97.73	54 13.63
P27, P28	Palit	Steinbruch Frauenberg	Grafenau (7146)	46 01.91	54 10.00
Ga30	Olivin-Gabbro	Steinbruch Zwerschluß	Rittsteig (6644/ 6744)	45 73.23	54 60.90
Ga31	"Norit"	Steinbruch Robelberg	Neukirchen (6743)	45 71.65	54 62.30
A32	Gabbroamphibolit	Kohlriegel	Neukirchen (6743)	45 65.76	54 56.20

Proben- nummer	Gestein	Fundort	Blatt	Rechtswert	Hochwert
A33	Gabbroamphibolit	Steinbruch Oberblät- terberg	Furth i. W. (6643)	45 63.80	54 63.00
A34	Gabbroamphibolit	Hanger	Rittsteig (6644)	45 75.38	54 38.40
A35	Metabasit	Löwmühle	Obernzell (7747)	53 90.33	53 84.92
A36	Metabasit	Haselbach	Grafenau (7146)	46 02.38	54 09.32
A37	Metabasit	Steinbruch Galgenreiter	Tittling (7246)	46.06.90	54 04.20
S38	Glimmerschiefer	Anglmühle	Rittsteig (6644/ 6744)	45 77.58	54 57.28
S39	Glimmerschiefer	Höllhöhe	Neukirchen (6743)	45 70.78	54 54.54
Gn40	Disthengneis	Steinbruch Hahnberg	Furth i. W. (6643)	45 69.90	54 62.94
Gn41	Cordierit-Gneis	Steinbruch Eck	Kötzting (6843)	45 72.72	54 47.16
Gn42	Cordierit-Gneis	Arbergipfel	Lam (6844)	45 83.08	54 42.35
Gn43	Metatexit	Simpering	Neukirchen (6743)	45 70.75	54 52.28
Gn44	Perlgneis	Simmetsreuth	Schöllnach (7245)	45 90.80	54 06.86
Gn45	Perlgneis	Steinbruch Laschinger	Schöfweg (7145)	45 86.18	54 13.10

Proben- nummer	Gestein	Fundort	Blatt	Rechtswert	Hochwert
Gn46	Körnelgneis	Hamühlberg	Reichenbach (6840)	45 29.70	54 46.87
Gn47	Diatexit	Perlachtal	Wörth (6940)	45 35.94	54 30.90
Gn48	Cordierit-Sillima- nit-Gneis	bei St. Englmar	St. Englmar (6942)	45 52.59	54 38.52
Gn49	Cordierit-Sillima- nit-Gneis	bei St. Englmar	St. Englmar (6942)	45 51.55	54 39.61
Gn50	Perlgneis	bei St. Englmar	St. Englmar (6942)	45 52.91	54 36.58

Tabelle 42: Übersicht über die Herkunft der Apatite von Tabelle 40

Probe	Gestein/ Paragenese	Größe/ Form	Farbe	Herkunftsort	Sammler
G 17	Pegmatit/ in Feldspat	1 cm/ Einkristall	grün	Hagendorf/Ober- pfalz	R.Hochleitner
G 18	Zinngranit/ Ap-Turmalin- Topas	1 cm/ Bruchstück	farblos	Waldstein/ Fichtelgebirge	käufll. erworben
101	körniger Calcit/ Ap-Cc	1 cm/ Bruchstücke	blau	Broken Hill/NSW/ Australien	käufll.erworben
102	Marmor/ Ap-Cc-CaF ₂	2 mm/ id. Körner	blau	Pargas/ Finnland	Instituts- sammlung
103	Karbonatgest./ Ap-Cc	2 cm/ Bruchst.	olivgrün	Hybla/Ontario/ Kanada	G.Troll
104	Pegmatit?/ Ap-Cc-CaF ₂	7 cm/ Einkrist.	grün	Madagaskar	käufll.erworben
105	Pegmatit?/ ?	2,5 cm/ Einkrist.	dunkel- grün	Otterlake/ Quebec/Kanada	käufll.erworben
106	Karbonatit/ Ap-Cc	5 cm/ Einkrist.	grün	Otterlake/ Quebec/Kanada	G.Troll
107	Karbonatit/ Ap-Cc	5 cm/ Einkrist.	braun	Sebastopol/ Ontario/Kanada	S.G.Themis- tocleous
108	Karbonatit/ Ap-Cc	5 cm/ Einkrist.	hell- grün	Bancroft/Ontario/ Kanada	G.Troll
109	Karbonatit/ Ap-Cc-Tit-Mgt- Px-Hbl	1 mm/ id. Körner	grün	Essonville/ Ontario/Kanada	G.Troll
110	Ap-Di-Phl-Ge- stein	<0,1 mm/ Körner	hell- grün	Lavoilette Mine/ Quebec/Kanada	S.Lee
111	Ap-Di-Phl-Ge- stein	0,1 mm/ Körner	blaß- grün	Palabora/Trans- vaal/Südafrika	L.Adloff
112	Pegmatit?/ ?	1 cm/ Bruchst.	blaß- grün	Brasilien	käufll.erworben
113	Pegmatit?/ ?	1 cm/ Bruchstück	farb- los	Mesa Grande/ Californien/USA	käufll.erworben
114a-c	Vulkanit/ Ap-Martit	1 cm/ Einkrist.	gelb- grün	Cerro de Mercado/ Durango/Mexiko	käufll.erworben
115	Vulkanit?/ Ap-Pyrit-Häm.	1 cm/ Einkrist.	farb- los	Catavi/ Bolivien	käufll.erworben
116	Vulkanit/ Ap-Mgt-Häm.	1 cm/ Einkrist.	hell- grün	El Laco/Antofa- gasta/Chile	R.Wegner
117 a	Vulkanit/ Ap-Häm.	1 cm/ Einkrist.	gelb- grün	La Celia/Murcia/ Spanien	käufll.erworben
117 b	"	"	"	"	A.Sauerer
118	Pegmatit?/ ?	5 cm/ Bruchst.	blau- grün	Madagaskar	käufll.erworben
119	Vulkanit?/ ?	5 mm/ Einkrist.	farb- los	Llallagua/ Bolivien	käufll.erworben

Probe	Gestein/ Paragenese	Größe/ Form	Farbe	Herkunftsort	Sammler
120	Pegmatit/ Ap-Beryll	2 mm/ Körner	farb- los	Sandy Creek/ Ontario/Kanada	B.Dressler
121	Pegmatit?/ ?	2 cm/ Bruchst.	blau	Kola peninsula/ UdSSR	käuf.l.erworben
122	?	5 mm/ Einkrist.	gelb- grün	Acavi/ Peru	käuf.l.erworben
123	?	1 cm/ Bruchst.	blau	Nistjni Tagilsk/ Ural/UdSSR	käuf.l.erworben
124	bas. Gangkluft/ Ap-Qz-Phl	1 cm/ Aggrgate	blau	Oxdrift/Ontario/ Kanada	B.Dressler
125	?	6 cm/ Einkrist.	türkis	Aborki/Sibirien/ UdSSR	käuf.l.erworben
126	Pegmatit?/ ?	5 cm/ Bruchstück	grün	Perkins Mill/ Ottawa/Kanada	käuf.l.erworben
127	?	7 cm/ Bruchstück	grün	Glosserhei/Fro- land/Norwegen	käuf.l.erworben
128 a	Nephelinsyenit/ Ap-Gang	0,5 mm/ Körner	grün	Smedsgarden/ Schweden	G.Troll
128 b	"	"	braun	"	"
129	Pegmatit?/ ?	6 cm/ derb	blau	Minas Gerais/ Brasilien	G.Troll
130	Karbonatit/ Ap-Hbl-Phl- Cc-Di	5 cm/ Bruchst.	blaß- grün	Siilinjärvi/ Kuopio/Finnland	K.Weber- Diefenbach
131 a	Pegmatit?/ Ap-Fsp-Qz	3 cm/ Einkrist.	grün	Dolni Bori/ CSSR	käuf.l.erworben
131 b	"	"	blaß- grün	"	"
132	Magnesit- lagerstätte	3 cm/ Bruchst.	farb- los	Sunk/Trieben/ Österreich	käuf.l.erworben
133	Gneis/ ?	2 cm/ Aggregat	grün	Arber/ Bayer.Wald	R.Hochleitner
134	Gneis/ Alp.Zerrkluft	5 cm/ Einkrist.	farb- los	Ankogel/Salzburg/ Österreich	S.Weiß
135	Gneis/ Alp.Zerrkluft	5 mm/ Einkrist.	farb- los	Brissago/ Schweiz	S.Weiß
136	"	"	"	Riveo Valle Mag- gia/Schweiz	S.Weiß
137	"	"	"	Linescio Val Campo/Schweiz	S.Weiß
138	"Spargelstein" in Qz	7 cm/ Einkrist.	blau	Arendal/ Norwegen	käuf.l.erworben
139	Marmor?/ Granulitfacies?	5 cm/ derb	hell- grün	Epavalla/ Sri Lanka	W.Skerries
140	Gabbro/ Ap-Hbl	3 cm/ Einkrist.	weiß- grau	Snarum/Telemark Norwegen	käuf.l.erworben

Probe	Gestein/ Paragenese	Größe/ Form	Farbe	Herkunftsort	Sammler
141	Gabbro/ ?	4 cm/ Bruchst.	weiß- grau	Bamble/Telemark/ Norwegen	käufll.erworben
142	Gabbro/ ?	2 cm/ Bruchst.	oliv- grün	Kragero/Telemark/ Norwegen	käufll.erworben
143	Gabbro/ ?	10 cm/ Bruchstück	gelb- grün	Ødegarden/Tele- mark/Norwegen	G.Troll
144	?	1 cm/ Einkrist.	grün	Magadi/ Indien	käufll.erworben
145	Hydroth.Gang/ Ap-Qz-SnO ₂ -Pyrit Wolframit ²	1cm/ Bruchst.	farb- los	Sauberg/Erzge- birge/DDR	käufll.erworben
146	Basit?/ ?	5 mm/ Bruchst.	dunkel- grün	?	?
147	"Kimberlit"/ Ap-Ol-Phl-Per- Ilm-Di-Mgt	0,2 mm/ Körner	blau- grün	Alnön/ Schweden	G.Troll
148	Pegmatit/ Ap-Mu-Alm	1 cm/ Aggregate	dunkel- grün	Brissago/ Schweiz	S.Weiß
149	Augit-Ap-Na- trolith-Gestein	5 mm/ Bruchst.	grün	Gardiner Intrusion/ Ostgrönland	W.Frisch
150	Alkalikomplex/ Miaskit	0,125 mm/ Körner	farb- los	Ural (Ilmengorsk)/ UdSSR	J.Kramm
151	" Apatitit	/	"	Khibina/ UdSSR	U.Kramm
152	" Mgt-Biotit- Titanit-Ap	/	"	Sohli/ Finnland	U.Kramm
153	Urtit " Nephelin- Titanit-Ap	/	"	Iivaara/ Finnland	U.Kramm
154	" Apatiterz	/	"	Khibina/ UdSSR	U.Kramm
155	" "	/	"	schwach- grün	" / "
156	" Trach.Foisyait	/	"	farb- los	" / "
157	Pegmatit/ ?	0,1 mm/ Körner	farb- los	St.Leonhard/ Österreich	G.Troll
158	Ap-Dolomit-Talk- Serpentin	2 cm/ Bruchst.	hell- grün	Zillertaler Alpen/ Österreich	käufll.erworben
159	Amphibolit/ Alp.Zerrklut	5 mm/ Einkrist.	farb- los	Cavallo del Toro/ Schweiz	S.Weiß
160	Ap in Talk	3 cm/ Einkrist.	blau- grün	Rabenwald/Steier- mark/Österreich	käufll.erworben
161	Amphibolit/ Alp.Zerrklut	5 mm/ Einkrist.	farb- los	Lago Narèt/ Schweiz	S.Weiß

Ol=Olivin, Per=Perowskit, Mu=Muskovit, Di= Diopsid, Hbl=Hornblende,
Alm=Almandin, Phl=Phlogopit, Mgt=Magnetit, Qz=Quarz, Cc=Calcit, Ilm=Ilmenit

Lebenslauf "

10.08.1951 Geboren in Seeon/Obb. als 2. Kind
der Eheleute Josef und Anna Binder

Schulbesuch:

1957 - 1965 Volksschule in Seeon
1967 - 1970 Berufsaufbauschule in Traunstein
1970 - 1973 Bayernkolleg in Augsburg

Berufsausbildung:

1965 - 1969 Werkzeugmacherlehre bei Firma
Siemens in Traunreut

Hochschulstudium:

WS 1973 - WS 1979 Studium der Mineralogie an der
LMU in München

Berufliche Tätigkeiten:

März 1969-Aug. 1969 Facharbeiter bei Firma Siemens
in Traunreut

Jan. 1980-Dez. 1984 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
von Prof.Dr.G.Troll am Min.- Petr.-
Inst. der Universität München

Jan. 1985-Aug. 1985 Wissenschaftlicher Mitarbeiter von
Priv.Doiz.Dr.H.Köhler am Min.-Petr.-
Inst. der Universität München

seit Sept. 1985 Chemie-Ingenieur bei Firma Ytong
in Schrobenhausen

